

WO 2005/057699

1

PCT/JP2004/018143

## 明 細 書

## セパレータおよびセパレータの製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、スタック型の固体高分子型燃料電池に備えられるセパレータおよびその製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 従来から、限りあるエネルギー資源の有効利用や、地球温暖化防止のための省エネルギーの必要性は広く認識されている。今日では、火力発電によって、熱エネルギーを電力エネルギーに変換する形でエネルギー需要が賄われている。

しかしながら、火力発電に必要な石炭および石油は埋蔵量が有限な資源であり、これらに代わる新たなエネルギー資源が必要となっている。そこで注目されているのが水素を燃料にして化学発電する燃料電池である。

燃料電池は、2つの電極と電極間に挟まれた電解質とを有している。陰極では、供給された水素がイオン化して水素イオンとなり電解質中を陽極に向かって移動する。陽極では、供給された酸素と電解質中を移動してきた水素イオンとが反応して水を発生する。水素がイオン化したときに発生した電子が、陰極から配線を通して陽極へと移動することで電流が流れ、電気が発生する。

燃料電池は、主に電解質の違いから4種類に分類される。イオン導電性セラミックスを電解質に用いた固体電解質型燃料電池(SOFC)、水素イオン導電性高分子膜を電解質に用いた固体高分子型燃料電池(PEFC)、高濃度リン酸を電解質に用いたリン酸型燃料電池(PAFC)、アルカリ金属炭酸塩を電解質に用いた熔融炭酸型燃料電池(MCFC)の4種類である。この中でも特に作動温度が80℃と低い固体高分子型燃料電池(PEFC)の開発が進んでいる。

固体高分子型燃料電池の構造は、表面に触媒電極を設けた電解質層と、電解質層を両側から挟み、水素および酸素を供給するための溝を設けたセパレータと、電極発生した電気を回収する集電板などを含んで構成される。電解質層と同じく、セパレータについても改良が重ねられている。

BEST AVAILABLE COPY

セパレータの要求特性としては、導電性が高く、かつ燃料ガスおよび酸化剤ガスに対して気密性が高く、さらに水素および酸素を酸化還元する際の反応に対して高い耐食性を持つ必要がある。

これらの要求を満たすために以下のようなセパレータ材料が使用されている。

最もよく使用されているものとして緻密性カーボンがある。緻密性カーボンは導電性、耐食性に優れ、機械的強度も高い。また加工性がよく軽量である。しかし、振動や衝撃に弱く、切削加工が必要なため、加工費が高くなる。また気体の不浸透化処理を施す必要がある。

また、合成樹脂も使用され、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が使用される。合成樹脂は、低コストであることが主な特徴であるが、寸法安定性が悪く、導電性にも劣る。

導電性、加工性、密閉性などの観点から、金属が使用されることが多くなっている。金属としては、主にチタン、ステンレスが使用される。しかし、金属は腐食し易く、電解質膜に金属イオンが取り込まれてイオン導電性が低下してしまうため、セパレータ表面に金めっきを施す必要がある。

また、ゴムも使用され、エチレン-プロピレン-ジエンゴムなどが使用される。ゴムは、ガス透過性が低く、シール性が高い。

特開平8-180883号公報には、固体高分子電解質型燃料電池が開示されている。この固体高分子電解質型燃料電池では、セパレータとしてステンレス鋼、チタン合金など大気によって容易に不動態膜が形成される金属薄板を用いており、プレス加工によって所定の形状に加工している。

また、特開2003-297383号公報には、燃料電池用セパレータが開示されている。この燃料電池用セパレータは、金属基板の少なくとも片面に、樹脂と導電性充填剤を混合した体積抵抗率が $1.0\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の第1の樹脂層と、体積抵抗率が第1の樹脂層よりも小さい第2の樹脂層とを設け、集電性能と成型性、強度および耐食性を向上している。

このように、特開2003-297383号公報記載の燃料電池用セパレータにおいても、特開平8-180883号公報記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータと同

様に、プレス加工によって、ガス流路を形成している。

また、プレス加工以外では、特開2001-767748号公報記載の固体高分子型燃料電池のセパレータが、導電基材に導電性材料を印刷することによってガス流路を形成している。具体的には、導電基材としては、炭素粉末および熱硬化性樹脂を主成分とする板状成形体が用いられ、導電性材料としては、炭素粉末を主成分として含むカーボンペーストが用いられる。

ゴムからなるセパレータは、ガス透過性は低い、剛性が低く、高熱環境化では劣化するため、そりおよび変形量も大きく、長時間の使用に耐えられないという問題がある。

また、今後のセパレータには、薄型軽量化が要求され、その実現のために金属基板の薄型軽量化、ガス流路の微細化が必要となるが、特開平8-180883号公報および特開2003-297383号記載のセパレータのようにプレス加工によってガス流路を形成しようとすると、反りおよび歪みが大きく寸法精度が悪くなり、この寸法精度の悪化により歩留まりが低下する。

特開2001-767748号公報記載のセパレータは、カーボンペーストを印刷することによりガス流路の微細化には対応可能となっているが、基材が熱硬化性樹脂であるため、基材自体の寸法安定性が悪いという問題が残る。

さらに、上記公報記載のセパレータを含む従来のセパレータは、流体漏れを防ぐために、電解質層との間にガスケットを備える必要がある。

#### 発明の開示

[0003] 本発明の目的は、信頼性および耐食性に優れたセパレータを提供するとともに、生産性を向上し、高い歩留まりを実現するセパレータの製造方法を提供することである。

本発明は、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在されるセパレータであって、

燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有し、

前記分離部では、芯材である平板状の金属板表面に、樹脂層が形成され、

前記樹脂層には、前記流路が設けられることを特徴とするセパレータである。

本発明に従えば、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在されるセパレータであり、セパレータは、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部とを有する。

分離部では、芯材である平板状の金属板表面に、樹脂層、たとえばゴム層が形成され、ゴム層には前記流路が設けられる。

これにより、平板状の金属板を芯材とすることで、ゴムのみからなるセパレータに比べ、そりおよび変形量が少なく、信頼性に優れたセパレータを提供することができる。芯材である金属板は、樹脂層で被覆されているので、水素ガスおよび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を防止することができる。

また本発明は、前記樹脂層表面に、前記樹脂層の導電性より高い導電性を有する高導電層を形成したことを特徴とする。

本発明に従えば、セパレータと電解質組立体との接触抵抗を低下させることができる。

また本発明は、前記高導電層は、少なくとも前記樹脂層が前記電解質組立体と接触する領域に形成したことを特徴とする。

本発明に従えば、少なくとも樹脂層が電解質組立体と接触する領域に、高導電層を形成するので、より効果的にセパレータと電解質組立体との接触抵抗を低下させることができる。

また本発明は、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在されるセパレータであって、

燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有し、

前記分離部では、芯材である平板状の金属板表面に、樹脂層および樹脂層の導電性より高い導電性を有する高導電層が形成され、

前記高導電層には、前記流路が設けられることを特徴とするセパレータである。

本発明に従えば、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在されるセパレータであり、セパレータは、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部とを有する。

分離部では、芯材である平板状の金属板表面に、樹脂層および樹脂層の導電性よ

り高い導電性を有する高導電層が形成される。高導電層には、前記流路が設けられる。

これにより、平板状の金属板を芯材とすることで、ゴムまたは熱硬化性ポリマーのみからなるセパレータに比べ、そのおおよび変形量が少なく、信頼性に優れたセパレータを提供することができる。芯材である金属板は、ゴム層または熱硬化性ポリマー層で被覆されているので、水素ガスおよび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を防止することができる。さらに、電解質組立体との接触抵抗を低下させるとともに、電流経路全体の抵抗を大幅に低下させることができるので、電力の回収率を向上することができる。

また本発明は、外周部に設けられ、燃料ガスおよび酸化剤ガスの漏出を防ぐシール部を有し、

前記シール部は、金属板表面にゴム層を形成してなり、電解質組立体の触媒電極形成面に平行に延びるシール突部であって、その頂部がばね力によって電解質組立体に圧接されるように構成されたシール突部を有することを特徴とする。

本発明に従えば、従来必要であった、Oリング、ガスケットなどのシール部材を必要とせず、燃料電池の部材点数を削減することができる。

また本発明は、前記分離部と前記シール部とはプレス加工によって一体形成されることを特徴とする。

本発明に従えば、分離部とシール部とが一体形成されるので、燃料電池の製造工程を短縮することができる。

また本発明は、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

被覆層で被覆された平板状の金属板表面のうち前記分離部に相当する領域には、導電性インクを印刷することによって、前記流路が設けられた樹脂層を形成することを特徴とするセパレータの製造方法である。

また本発明は、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離

する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

平板状の金属板表面の全体に被覆層を形成する基板処理工程と、

導電性インクを印刷することによって、前記分離部に相当する領域の被覆層に、前記流路が設けられた印刷インク層を形成する樹脂層印刷工程と、

印刷インク層を硬化して樹脂層を形成する樹脂層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法である。

また本発明は、前記樹脂層印刷工程では、ステンシル印刷、スクリーン印刷または凹版印刷のいずれかの印刷方式で印刷することを特徴とする。

本発明に従えば、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在されるセパレータの製造方法である。セパレータは、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を備えている。

導電性インクを印刷することによって、被覆層で被覆された平板状の金属板表面のうち分離部に相当する領域に、流路が設けられた樹脂層を形成する。

さらに詳しくは、まず、基板処理工程で、平板状の金属板表面の全体に被覆層を形成する。樹脂層印刷工程で、導電性インクを印刷することによって、分離部に相当する領域の被覆層に、流路が設けられた印刷インク層を形成し、樹脂層硬化工程で、印刷インク層を硬化して樹脂層を形成する。印刷方式としては、ステンシル印刷、スクリーン印刷または凹版印刷のいずれかを用いる。

以上のように、被覆層によって金属板の表面を被覆することで、水素ガスおよび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を防止することができる。

流路が設けられた樹脂層を印刷によって形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータの生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターン設計の自由度が大きく向上する。たとえばプレス加工の場合、パターンが表裏一体で形成されるとともに直線形状パターンが多くなるためパターン設計が制限されてしまうが、印刷によればセパレータのそれぞれの面に全く異なるパターンを形成することが可能であり、曲線形状および孔形状のパターン形成も可能となる。また、シール部は、プレス加工によって形成され、簡単な加工で高いシール性を実現することができる。

WO 2005/057699

7

PCT/JP2004/018143

また本発明は、前記基板処理工程では、接着層を介して被覆層を金属板表面上に形成することを特徴とする。

また本発明は、前記接着層は、トリアジンチオールまたはポリアニリンを金属板表面に拡散させることで形成することを特徴とする。

本発明に従えば、基板処理工程では、接着層を介して被覆層を金属板表面上に形成する。より詳細には、金属板表面に対してトリアジンチオール類に代表される導電性カップリング剤によるコーティング、ポリアニリン類に代表される導電性ポリマーによるドーピング処理されたコーティングを行うことにより、金属表面に接着層となる拡散層を形成する。金属表面に拡散したトリアジンチオール類、ポリアニリン類は、導電性を示すので、樹脂層との導電性を確保し、発生した直流電力を直流電流として取り出すことができる。

また本発明は、前記被覆層は、導電性を有するゴムまたは合成樹脂からなり、導電性インクは、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマーまたは硬化性オリゴマーからなるビヒクルと、

金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含むことを特徴とする。

本発明に従えば、導電性を有するゴムまたは合成樹脂によって金属板の表面を被覆することで、表面変化を防止するとともに金属板と樹脂層との導電性を確保することができる。また樹脂層は、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマーまたは硬化性オリゴマーからなるビヒクルと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含む導電性インクを用いて印刷することで実現できる。

また本発明は、前記樹脂層硬化工程では、加熱による熱硬化処理、光照射による光硬化処理または熱硬化処理と光硬化処理との組み合わせのいずれかを行うことを特徴とする。

本発明に従えば、熱硬化処理、光硬化処理または熱硬化処理と光硬化処理との組み合わせのいずれかを行うことで、樹脂層として形成するゴムまたは合成樹脂に適した硬化処理を行うことができる。

また本発明は、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離

する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

平板状の金属板表面のうち前記分離部に相当する領域には、スタンプによって導電性グリーンシートに前記流路が設けられた樹脂層を成型することを特徴とするセパレータの製造方法である。

また本発明は、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

金属板表面に導電性グリーンシートを積層する積層工程と、  
スタンプによって前記導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成する成型工程と、

前記成型層を硬化して樹脂層を形成する成型層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法である。

本発明に従えば、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在されるセパレータの製造方法である。セパレータは、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を備えている。

スタンプによって導電性グリーンシートに流路を設けることによって、分離部に相当する領域に、流路が設けられた樹脂層を形成する。

さらに詳しくは、まず、積層工程で、金属板表面に導電性グリーンシートを積層する。成型工程で、スタンプによって導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成し、成型層硬化工程で、成型層を硬化して樹脂層を形成する。

流路が設けられた樹脂層をスタンプ成型によって形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータの生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターン設計の自由度が大きく向上する。たとえばプレス加工の場合、パターンが表裏一体で形成されるとともに直線形状パターンが多くなるためパターン設計が制限されてしまうが、スタンプ成型によればセパレータのそれぞれの面に全く異なるパターンを形成することが可能であり、曲線形状および孔形状のパターン形成も可能となる。

また本発明は、前記導電性グリーンシートは、ゴムまたは合成樹脂を形成するため



の硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性プリポリマーからなるバインダと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含むことを特徴とする。

本発明に従えば、導電性グリーンシートは、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマーまたは硬化性オリゴマーからなるバインダと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含む導電性組成物によって実現できる。

また本発明は、前記積層工程は、押し出し成型により、直接金属板表面に導電性グリーンシートを積層することを特徴とする。

また本発明は、前記積層工程は、予め押し出し成型により導電性グリーンシートを作製し、作製された導電性グリーンシートを金属板表面に積層することを特徴とする。

本発明に従えば、導電性グリーンシートは、導電性組成物を押し出し成型によってシート化することができる。また、直接金属板表面に導電性グリーンシートを積層してもよいし、予め作製した導電性グリーンシートを金属板表面に積層してもよく、製造条件などによって選択することができる。

また本発明は、前記積層工程より前に、金属板表面に、導電性グリーンシートとの密着性を増加させるための処理を行う基板処理工程を含むことを特徴とする。

また本発明は、前記基板処理工程では、トリアジンチオールまたはポリアニリンを金属板表面に拡散させることを特徴とする。

本発明に従えば、積層工程より前に、基板処理工程で、金属板表面に、導電性グリーンシートとの密着性を増加させるための処理を行う。より詳細には、金属板表面に対してトリアジンチオール類に代表される導電性カップリング剤によるコーティング、ポリアニリン類に代表される導電性ポリマーによるドーピング処理されたコーティングを行うことにより拡散層を形成する。金属表面に拡散したトリアジンチオール類、ポリアニリン類は、導電性を示すので、樹脂層との導電性を確保し、発生した直流電力を直流電流として取り出すことができる。

また本発明は、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

平板状の金属板表面の全体に、導電性を有するゴムまたは合成樹脂からなる被覆層を形成する被覆層形成工程と、

前記被覆層表面に導電性グリーンシートを積層する積層工程と、

スタンプによって前記導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成する成型工程と、

前記成型層を硬化して樹脂層を形成する成型層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法である。

本発明に従えば、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在されるセパレータの製造方法である。セパレータは、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を備えている。

スタンプによって導電性グリーンシートに流路を設けることによって、分離部に相当する領域に、流路が設けられた樹脂層を形成する。

さらに詳しくは、まず、被覆層形成工程で、平板状の金属板表面の全体に、導電性を有するゴムまたは合成樹脂からなる被覆層を形成する。積層工程で、被覆層表面に導電性グリーンシートを積層する。成型工程で、スタンプによって導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成し、成型層硬化工程で、成型層を硬化して樹脂層を形成する。

被覆層によって金属板の表面を被覆することで、水素ガスおよび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を防止することができる。また、流路が設けられた樹脂層をスタンプ成型によって形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータの生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターンの設計自由度が大きく向上する。たとえばプレス加工の場合、パターンが表裏一体で形成されるとともに直線形状パターンが多くなるためパターン設計が制限されてしまうが、スタンプ成型によればセパレータのそれぞれの面に全く異なるパターンを形成することが可能であり、曲線形状および孔形状のパターン形成も可能となる。

また本発明は、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離

する分離部を有するセパレータの製造方法であって、  
金属板表面に導電性スラリーを塗布する塗布工程と、  
塗布された導電性スラリーに含まれる溶媒を除去して塗布層を形成する塗布層形成工程と、  
スタンプによって塗布層に前記流路を設けた成型層を形成する成型工程と、  
前記成型層を硬化して樹脂層を形成する成型層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法である。

本発明に従えば、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在されるセパレータの製造方法である。セパレータは、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を備えている。

まず、塗布工程で金属板表面に導電性スラリーを塗布し、塗布層形成工程で塗布された導電性スラリーに含まれる溶媒を除去して塗布層を形成する。成型工程でスタンプによって塗布層に流路を設けた成型層を形成し、成型層硬化工程で成型層を硬化して樹脂層を形成する。

流路が設けられた樹脂層をスタンプ成型によって形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータの生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターンの設計自由度が大きく向上する。たとえばプレス加工の場合、パターンが表裏一体で形成されるとともに直線形状パターンが多くなるためパターン設計が制限されてしまうが、スタンプ成型によればセパレータのそれぞれの面に全く異なるパターンを形成することが可能であり、曲線形状および孔形状のパターン形成も可能となる。

また本発明は、導電性スラリーは、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性ポリマーからなるバインダと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーと、溶媒とを混合して得られることを特徴とする。

本発明に従えば、導電性スラリーは、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性ポリマーからなるバインダと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーと、溶媒とを混合することで容易に実現

できる。

また本発明は、前記塗布工程は、導電性スラリーを、ディッピング法、ドクターブレード法またはカーテンコート法によって塗布することを特徴とする。

本発明に従えば、塗布工程では、導電性スラリーを、ディッピング法、ドクターブレード法またはカーテンコート法によって容易に実現できる。

また本発明は、前記塗布層形成工程は、塗布された導電性スラリーに温風を吹き付けて乾燥させることで溶媒を除去することを特徴とする。

本発明に従えば、所望の塗布層の特性(層厚み、表面状態など)を容易に実現できる。

また本発明は、前記塗布工程より前に、金属板表面に、塗布層との密着性を増加させるための処理を行う基板処理工程を含むことを特徴とする。

また本発明に従えば、基板処理工程では、トリアジンチオールまたはポリアニリンを金属板表面に拡散させることを特徴とする。

本発明に従えば、塗布工程より前に、基板処理工程で、金属板表面に、塗布層との密着性を増加させるための処理を行う。より詳細には、金属板表面に対してトリアジンチオール類に代表される導電性カップリング剤によるコーティング、ポリアニリン類に代表される導電性ポリマーによるドーピング処理されたコーティングを行うことにより拡散層を形成する。金属表面に拡散したトリアジンチオール類、ポリアニリン類は、導電性を示すので、最終的に形成される樹脂層との導電性を確保して、内部抵抗を小さな値にすることができ、発電した電力を最小限の内部損失で直流電流として取り出すことができる。

また本発明は、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

平板状の金属板表面の全体に、導電性を有するゴムまたは合成樹脂からなる被覆層を形成する被覆層形成工程と、

前記被覆層表面に導電性スラリーを塗布する塗布工程と、

塗布された導電性スラリーに含まれる溶媒を除去して塗布層を形成する塗布層形

成工程と、

スタンパによって塗布層に前記流路を設けた成型層を形成する成型工程と、  
前記成型層を硬化して樹脂層を形成する成型層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法である。

本発明に従えば、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在されるセパレータの製造方法である。セパレータは、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を備えている。

まず、被覆層形成工程で平板状の金属板表面の全体に、導電性を有するゴムまたは合成樹脂からなる被覆層を形成する。塗布工程で被覆層表面に導電性スラリーを塗布し、塗布層形成工程で塗布された導電性スラリーに含まれる溶媒を除去して塗布層を形成する。成型工程でスタンパによって塗布層に流路を設けた成型層を形成し、成型層硬化工程で成型層を硬化して樹脂層を形成する。

被覆層によって金属板の表面を被覆することで、水素ガスおよび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を防止することができる。また、流路が設けられた樹脂層をスタンパ成型によって形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータの生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターンの設計自由度が大きく向上する。たとえばプレス加工の場合、パターンが表裏一体で形成されるとともに直線形状パターンが多くなるためパターン設計が制限されてしまうが、スタンパ成型によればセパレータのそれぞれの面に全く異なるパターンを形成することが可能であり、曲線形状および孔形状のパターン形成も可能となる。

また本発明は、樹脂層表面に、樹脂層の導電性より高い導電性を有する高導電層を形成する高導電層形成工程を有することを特徴とする。

また本発明は、高導電層形成工程では、少なくとも樹脂層が電解質組立体と接触する領域に高導電層を形成することを特徴とする。

本発明に従えば、高導電層形成工程で、樹脂層表面に、樹脂層の導電性より高い導電性を有する高導電層を形成する。この高導電層は、少なくとも樹脂層が電解質組立体と接触する領域に形成する。

樹脂層の表面に高導電層を形成することで、触媒電極との接触抵抗を低下させて電力回収率を向上させることができる。

また本発明は、前記高導電層形成工程では、カーボン粒子の分散液を、吹きつけることでカーボンによる薄膜を形成することを特徴とする。

本発明に従えば、高導電層形成工程では、カーボン粒子の分散液を、吹きつけることでカーボンによる薄膜を形成する。これにより非常に簡単な工程で高導電層を形成することができる。

また本発明は、セパレータは、外周部に設けられ、燃料ガスおよび酸化剤ガスの漏出を防ぐシール部を有し、

前記シール部に相当する領域には、プレス加工によって、前記電解質組立体から露出した電解質層に平行に延びるシール突部であって、その頂部がばね力によって前記電解質層に圧接されるように構成されたシール突部を形成することを特徴とする。

本発明に従えば、シール部は、プレス加工によって形成されるので、簡単な加工で高いシール性を実現することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0004] 本発明の目的、特色、および利点は、下記の詳細な説明と図面とからより明確になるであろう。

図1は、固体高分子型燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell、略称PEFC)100を展開した状態で模式的に示した斜視図である。

図2は、セパレータ1を含む単位電池101の水平断面図である。

図3は、ばね力が発生するためのシール部14の形状を説明する図である。

図4は、第1の実施形態における分離部13の要部拡大図である。

図5は、第1の実施形態におけるシール部14の要部拡大図である。

図6は、第2の実施形態における分離部13の要部拡大図である。

図7は、第2の実施形態におけるシール部14の要部拡大図である。

図8は、第3の実施形態における分離部13の要部拡大図である。

図9は、第4の実施形態における分離部13の要部拡大図である。

WO 2005/057699

15

PCT/JP2004/018143

図10は、第5の実施形態における分離部13の要部拡大図である。

図11は、第5の実施形態におけるシール部14の要部拡大図である。

図12は、セパレータの製造方法の実施形態を示す製造工程図である。

図13は、第6の実施形態における分離部13の要部拡大図である。

図14は、第6の実施形態におけるシール部14の要部拡大図である。

図15は、第7の実施形態における分離部13の要部拡大図である。

図16は、第8の実施形態における分離部13の要部拡大図である。

図17は、第8の実施形態におけるシール部14の要部拡大図である。

図18は、セパレータの製造方法の他の実施形態を示す製造工程図である。

図19は、第9の実施形態における分離部13の要部拡大図である。

図20は、第9の実施形態におけるシール部14の要部拡大図である。

図21は、第10の実施形態における分離部13の要部拡大図である。

図22は、セパレータの製造方法の他の実施形態を示す製造工程図である。

図23は、他の形状のセパレータ1を含む単位電池101の水平断面図である。

図24は、他の形状のセパレータ1を含む単位電池101の水平断面図である。

図25は、実施例7によって得られたセパレータ1の概略断面図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0005] 図1は、固体高分子型燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell、略称PEFC)100を展開した状態で模式的に示した斜視図である。PEFC100は、セパレータ1、燃料電池セル2、集電板3、絶縁シート4、エンドフランジ5、電極配線12を有する。PEFC100は、高電圧、高出力を得るために、複数の燃料電池セル2を直列に接続した、いわゆるスタック状態で構成される。このスタック状態を構成するためには、燃料電池セル2間にセパレータを配置し、各燃料電池セル2に対して水素および酸素の供給と、発生した電気の回収とを行う。したがって、図1に示すように、燃料電池セル2とセパレータ1とが交互に配置する。この配置の最外層にはセパレータ1が配置され、セパレータ1のさらに外側には集電板3が設けられる。集電板3は、各セパレータ1で回収された電気を集めて取り出すために設けられ、電極配線12が接続されている。絶縁シート4は、集電板3とエンドフランジ5との間に設けられ、集電板3からエンドフラ

ンジ5に電流が漏れるのを防止している。エンドフランジ5は、複数の燃料電池セル2をスタック状態に保持するためのケースである。

エンドフランジ5には、水素ガス供給口6、冷却水供給口7、酸素ガス供給口8、水素ガス排出口9、冷却水排出口10および酸素ガス排出口11が形成されている。各供給口から供給されたガスおよび水の流体は、燃料電池セル2の積層方向に貫通する各往路を通り最外層のセパレータ1で折り返し、各復路を通して各排出口から排出される。

往路および復路は、各セパレータ1で分岐しており、往路を流れる各流体は、セパレータ1によって形成された、燃料電池セル2の面方向に平行な流路を通して復路に流れ込む。水素ガスおよび酸素ガスは、燃料電池セル2で消費されるので、未反応ガスが復路を通して排出されることとなる。排出された未反応ガスは回収され、再度供給口から供給される。酸素ガス流路付近には酸素と水素との反応によって水が生成するので、排出された酸素ガスは水を含んでいる。排出された酸素ガスを再度供給するには水を除去する必要がある。

燃料ガスである水素ガスおよび酸化剤ガスである酸素ガスは、それぞれ水素および酸素のみからなるガスである必要はなく、水素、酸素以外にも、接触する流路を劣化、変性させないガスであれば含んでいてもよい。たとえば、酸素ガスとして窒素を含む空気を用いてもよい。また、水素源としては水素ガスに限らずメタンガス、エチレンガス、天然ガスなどでもよく、エタノールなどでもよい。

図2は、セパレータ1を含む単位電池101の水平断面図である。単位電池101とは、1つの燃料電池セル2と、この両側に配置された2つのセパレータ1とからなり、水素および酸素を供給することで電力を発生させることができる最小の構成である。

電解質組立体である燃料電池セル2は、電解質媒体である高分子膜20と、高分子膜20の厚み方向表面に形成した触媒電極21とからなり、MEA (Membrane Electrode Assembly) とも呼ばれる。

高分子膜20は、水素イオン(プロトン)を透過するプロトン導電性電解質膜であり、パーフルオロスルホン酸樹脂膜(たとえば、デュポン社製、商品名ナフィオン)がよく用いられる。



触媒電極21は、高分子膜20の厚み方向表面に、プラチナ、ルテニウムなどの触媒金属を含むカーボン層として積層される。触媒電極21に水素ガス、酸素ガスが供給されると、触媒電極21と高分子膜20との界面で電気化学反応が生じて直流電力が発生する。

高分子膜20は、厚みが約0.1mmであり、触媒電極21は含有する触媒金属などによっても変わるが、数 $\mu$ mの厚みで形成される。

セパレータ1は、水素ガスおよび酸素ガスの流路を分離する分離部13と、外周部に設けられ、水素ガスおよび酸素ガスの漏出を防ぐシール部14とを有している。本実施形態では、触媒電極21は、高分子膜20の全面に形成されているのではなく、外周の幅1〜20mm、望ましくは5〜10mmにわたって高分子膜20が表面に露出している。セパレータ1の分離部13は、触媒電極21が形成されている領域に対向する領域に形成され、シール部は、高分子膜20が露出している領域に対向する領域に形成される。

分離部13には、触媒電極21の形成面に平行で、互いに平行な複数の流路溝が厚み方向両面に形成されている。この流路溝は、ガスの流れ方向に垂直な断面が凹形状となっている。所定の間隔で設けられた分離ブロック15と触媒電極21とで囲まれた空間が水素ガス流路16および酸素ガス流路17となる。分離ブロック15は、水素ガスと酸素ガスが混合しないように水素ガス流路16と酸素ガス流路17とを隔てるとともに、触媒電極21に接触し、高分子膜20と触媒電極21との界面で発生した直流電力は、直流電流として取り出される。取り出された直流電流は、他の分離ブロック15などを通して集電板3に収集される。

互いに隣接する流路溝は、開放面が同じ向きとなるように形成されており、これに応じて、一方の面には水素ガス流路16を設定し、他方の面には酸素ガス流路17を設定する。すなわち、同一の触媒電極21には同一のガスが接触するようにガス流路を設定する。さらに、1つの単位電池101を構成する2つのセパレータ1は、図2に示すように、流路溝の開放部が、燃料電池セル2を挟んで対向するように配置される。すなわち、2つのセパレータ1は、燃料電池セル2の中心を対称面として面対称の関係となるように配置される。ただし、ガス流路の設定は、面対称の関係ではなく、燃料電

池セル2を挟んで対向する流路溝が、異なるガスのガス流路を形成するように設定する。たとえば、図2に示すように、燃料電池セル2を挟んで対向するガス流路は、一方が水素ガス流路16であり、もう一方が酸素ガス流路17である。

以上のようにセパレータ1を配置し、ガス流路を設定することで、電力を発生させることができる。

なお、流路溝と触媒電極21とによって形成された流路には、水素ガスおよび酸素ガスに限らず、冷却水を流してもよい。冷却水を流す場合は、燃料電池セル2を挟んで対向する流路溝のいずれにも流すことが好ましい。

セパレータ1の芯材として、平板状の金属薄板を用いる。たとえば、鉄、アルミニウム、チタンなどの金属薄板、特にステンレス(たとえばSUS304など)鋼板、SPCC(一般用冷間圧延鋼板)、耐食性鋼板が好ましい。ステンレス鋼板については、表面処理されたものを使用することができる。たとえば、表面を酸洗処理、電解エッチング処理したもの、導電性介在物を含むもの、BA皮膜を形成したもの、イオンプレーティング加工により導電性化合物をコーティングしたものなどが使用できる。

シール部14には、触媒電極21の形成面に平行に延びるシール突部が形成される。このシール突部は、ガスの流れ方向に垂直な断面が逆U字形状または逆V字形状となっている。セパレータ1の芯材を金属薄板とすることで、シール突部の頂部18は、ばね力によって、露出した高分子膜20に圧接される。この圧接位置でシールされ、水素ガスおよび酸素ガスの漏出を防ぐことができる。また、シール突部を逆U字形状または逆V字形状とすることで、頂部18の膜接触面積を小さくし、Oリングと同様の高圧シールを実現している。

シール突部の頂部18を、ばね力によって高分子膜20に圧接するには、高分子膜20と接触しない状態、すなわちPEFC1を組み立てる前の状態のセパレータ1において、シール突部の頂部18の位置が、PEFC1が組み立てられ、高分子膜20と接触する位置よりさらに高分子膜20側となるように予めシール部14を形成する。具体的には、図3Aに示すように、PEFC1が組み立てられた状態では、シール突部の頂部18の位置は、触媒電極21との仮想接触面Aを基準とすると、触媒電極21との接触面と頂部18との距離が触媒電極21の厚み $t_1$ となるような位置になる。したがって、PEF

C1が組み立てられる以前の状態では、図3Bに示すように、シール突部の頂部18の位置は、触媒電極21との接触面との距離が $t_1$ より大きな $t_2$ となるように形成すればよい。分離部13とシール突部との接続部分がばねとして働くので、組み立て時に頂部18が高分子膜に圧接する際の圧力は、このばね力と接触面積によって決まる。ばね力は、フックの法則に従い、ばね定数(弾性定数)に変位量を掛けたものとなる。セパレータ1においては、ばね定数は、セパレータ1の材質およびシール部14の形状とで決まる。変位量は、 $\Delta t = t_2 - t_1$ である。したがって、材質と形状とを予め決定し、ばね定数を決定した状態で、加工時に $t_2$ を変えることで、シール圧力を容易に調整することができる。最適なシール圧力を実現するために、材質および形状を変更してもよいことは言うまでもない。

前述のように、燃料電池セル2を挟む2つのセパレータ1は、面对称の関係となるように配置されるので、シール突部の頂部18による圧接位置も、燃料電池セル2の中心を対称面として面对称の関係となる。頂部18の圧接位置が対向する位置となることで、シール性が向上する。

図4は、第1の実施形態における分離部13の要部拡大図である。本実施形態では、芯材である金属薄板30の両面に樹脂層であるゴム(エラストマーを含む)層31を形成し、分離部13のゴム層31には互いに平行な溝が設けられている。ゴム層31の溝が、水素ガス流路16および酸素ガス流路17となる。分離部13において、ゴム層31によって金属薄板30の表面を被覆することで、水素ガスおよび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を防止することができる。

また、分離部13では、ゴム層31が触媒電極21に接触して、高分子膜20と触媒電極21との界面で発生した直流電力を直流電流として取り出し、セパレータ1内を通じて集電板に収集される。このように、ゴム層31は、導電性を有することが必要であるので、ゴムとして、たとえば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブチルゴムおよびエチレン-プロピレンゴムなどの汎用ゴム、耐ガス透過性および耐熱性を有するエピクロロヒドリンゴムなどの特殊ゴムにカーボンフィラーを添加して導電性を付与したものを使用することができる。特に、耐熱性、耐酸性に優れたアリル系付加重合型ポリイソブチレンにカーボンフィラーを添加したものが好ましい。

また、ゴムに代えて合成樹脂を用いた合成樹脂層を設けてもよい。合成樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、含フッ素樹脂などにカーボンフィラーを添加して導電性を付与したものを使用することができる。特に、耐腐食性に優れた含フッ素樹脂が好ましく、たとえば、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、PFA(テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、FEP(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)、EPE(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、ETFE(テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体)、PCTFE(ポリクロロトリフルオロエチレン)、ECTFE(クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体)、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PVF(ポリビニルフルオライド)、THV(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体)、VDF-HFP(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)、TFE-P(フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体)などにカーボンフィラーを添加したものが好ましい。

シール部14についてもゴム層31で金属薄板30を被覆するようにしてもよい。

図5は、第1の実施形態におけるシール部14の要部拡大図である。本実施形態では、セパレータ1は、被覆層31を形成して金属薄板30の表面を被覆している。シール部14では、ゴム層31が高分子膜20に接触してシールしている。

金属薄板30が高分子膜20に直接に接触させると、シール突部の頂部18が変形しているような場合に、変形部分と高分子膜20表面との間に微小な隙間が生じ、この隙間から流体が漏出するおそれがある。シール部14において、高弾性体であるゴム層31で被覆すると、ばね力によって頂部18が圧接されることにより接触部分が変形し、高分子膜20表面との間に隙間が生じないのでシール性が向上する。

金属薄板30表面へのゴム層31の被覆は、主に以下のような2種類の方法で行う。第1の方法は、被覆しようとする金属薄板30の表面を酸化処理などにより粗化して表面処理層を形成し、アンカー効果によってゴム層31を密着させる。第2の方法は、表面粗化では十分にゴム層31との密着性を得られない場合は、接着層を介してゴム層31を接着する。接着層としてはたとえばトリアジンチオール類、ポリアニリン類を使用する。金属表面に拡散したトリアジンチオール類、ポリアニリン類は、導電性を示すの

で、発生した直流電力を直流電流として取り出すことができる。これらの方法は、以下の実施形態についても同様に適用することができる。

以上のように、金属薄板を芯材とすることで、ゴムのみからなるセパレータに比べ、そりおよび変形量が少なく、信頼性および耐食性に優れたセパレータを提供することができる。

図6は、第2の実施形態における分離部13の要部拡大図である。本実施形態では、セパレータ1は、金属薄板30、ゴム層31および高導電層32からなり、ゴム層31の表面に、ゴム層31の導電性より高い導電性を有する高導電層32を形成する。

ゴム層31と触媒電極21との接触抵抗が高く電力の回収率が十分に得られないような場合、ゴム層31の表面に高導電層32を形成することで、触媒電極21との接触抵抗を低下させて回収率を向上させることができる。高導電層32には、バインダ樹脂と炭素との混合物(以下では「カーボン・樹脂コンパウンド」と呼ぶ。)を使用するのが好ましい。高導電層32は、炭素によって高導電性を実現し、バインダ樹脂によってガス透過性を低減させている。カーボン・樹脂コンパウンドの炭素含有量が増加するほど高導電層32の電気抵抗は低くなるが、バインダ樹脂の含有量が減少するので、ガスの透過性が高くなってしまう。電気抵抗とガス透過性のバランスからカーボン樹脂コンパウンドの樹脂含有率は、20〜30%の範囲が好ましい。含有する炭素としては、人造黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ、フラーレンなどを使用し、特に人造黒鉛を使用することが好ましい。バインダ樹脂としては、ポリイソブチレンゴムなどを使用することが好ましい。

図7は、第2の実施形態におけるシール部14の要部拡大図である。本実施形態では、セパレータ1は、金属薄板30、ゴム層31および高導電層32からなる。シール部14では、高導電層32が高分子膜20に接触してシールしている。ゴム層31には、第1の実施形態と同様のゴムを使用することができる。

なお、第2の実施形態においては、分離部13にのみ高導電層32を設け、シール部14に高導電層32を設けなくてもよい。これは、シール部14では、電力が発生しないので、高分子膜20との接触抵抗を考慮する必要がないからである。ただし、製造工程上は、シール部14も含めて金属薄板30全面に高導電層32を形成してもよい。

図8は、第3の実施形態における分離部13の要部拡大図である。本実施形態では、セパレータ1は、金属薄板30、ゴム層31および高導電層32からなり、ゴム層31表面の触媒電極21と接触する領域にのみ高導電層32を形成する。高導電層32には、第2の実施形態の高導電層32と同様のカーボン・樹脂コンパウンドを使用することができる。

高導電層32による接触抵抗の低下は、ゴム層31と触媒電極21との接触領域にのみ高導電層32を形成すれば十分な効果が得られる。したがって、高導電層32の形成領域を減少させ、少量のカーボン・樹脂コンパウンドで効果的に接触抵抗を低下させることができる。

図9は、第4の実施形態における分離部13の要部拡大図である。本実施形態は、第2および第3の実施形態と同様に、セパレータ1が、金属薄板、ゴム層および高導電層とからなるが、図9に示すように、ゴム層33は、金属薄板30の表面上に所定の厚みで一様に形成されており、ゴム層33の表面上に、分離部13のガス流路となる溝が設けられた高導電層34が形成される。

分離部13において、ゴム層33によって金属薄板30の表面を被覆することで、水素ガスおよび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を防止することができる。

また、第2の実施例とは異なり、分離部13の大部分が高導電層34からなるので、触媒電極21との接触抵抗に加え、電流経路全体の抵抗を大幅に低下させることができるので、電力の回収率をさらに向上することができる。

ゴム層33には、第1の実施形態のゴム層31と同様のゴムを使用することができ、高導電層34には、第2の実施形態の高導電層32と同様のカーボン・樹脂コンパウンドを使用することができる。なお、高導電層34は、分離部13およびシール部14に設けてもよいし、第2の実施形態と同様に、分離部13にのみ設け、シール部14には設けなくてもよい。

なお、第3および第4の実施形態におけるシール部14については、高導電層32を形成せず、図5に示したようなゴム層31が高分子膜20に接触してシールするようにしてもよいし、図7に示したような高導電層32が高分子膜20に接触してシールするよう

にしてもよい。

図10は、第5の実施形態における分離部13の要部拡大図である。芯材である金属薄板40の両面に被覆層41を形成し、さらに被覆層41上に樹脂層42を形成し、分離部13の樹脂層42には互いに平行な溝が設けられている。樹脂層42の溝が、水素ガス流路16および酸素ガス流路17となる。分離部13において、被覆層41によって金属薄板40の表面を被覆することで、水素ガスおよび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を防止することができる。被覆層41および樹脂層42には、ゴム(エラストマーを含む)および合成樹脂を用いることができる。

分離部13では、樹脂層42が触媒電極21に接触して、高分子膜20と触媒電極21との界面で発生した直流電力を直流電流として取り出し、被覆層41および金属薄板40を通して集電板に収集される。

被覆層41は、導電性を有することが必要であるので、ゴムとしては、たとえば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブチルゴムおよびエチレン-プロピレンゴムなどの汎用ゴム、耐ガス透過性および耐熱性を有するエピクロロヒドリンゴムなどの特殊ゴムに導電性フィラーを添加して導電性を付与したものを使用することができる。特に、耐熱性、耐酸性に優れたアリル系付加重合型ポリイソブチレンにカーボンフィラーを添加したものが好ましい。

また、合成樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、含フッ素樹脂などに導電性フィラーを添加して導電性を付与したものを使用することができる。特に、耐腐食性に優れた含フッ素樹脂が好ましく、たとえば、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、PFA(テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、FEP(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)、EPE(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、ETFE(テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体)、PCTFE(ポリクロロトリフルオロエチレン)、ECTFE(クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体)、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PVF(ポリビニルフルオライド)、THV(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体)、VDF-HFP(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)、TFE-P(フッ化ビニリデン-プロピ

レン共重合体)などにカーボンフィラーを添加したものが好ましい。

本実施形態では、従来のプレス加工ではなく、印刷によって流路溝が設けられた樹脂層42を形成する。樹脂層42は、被覆層41と同様のゴムまたは合成樹脂を用いることができ、特にゴムとしては、ポリイソブチレンなどが好ましく、合成樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などが好ましい。また、樹脂層42は、導電性を有することが必要であるとともに、印刷によって形成可能である必要がある。詳細については後述するが、硬化性モノマーまたは硬化性オリゴマーからなるビヒクルと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含む導電性インクを調製し、所定の印刷方式で被覆層41上にパターン印刷を行い、樹脂層42を形成する。

図11は、第5の実施形態におけるシール部14の要部拡大図である。シール部14では、被覆層41が高分子膜20に接触してシールしている。シール部14は、プレス加工によって形成される。

図12は、セパレータの製造方法の実施形態を示す製造工程図である。

本製造工程は、基板処理工程、インク調製工程、樹脂層印刷工程、樹脂層硬化工程およびシール部形成工程を含む。

印刷によって、図2に示したような分離ブロック形状を実現するためには、印刷されたインク厚みがおおよそ $300\mu\text{m}$ 〜 $700\mu\text{m}$ となるような厚膜印刷を行う必要がある。また、樹脂層42が導電性を有するために導電性フィラーを多量に含む必要がある。

印刷作業性からすれば、インクの粘度は低いほうがよいが、上記のような必要性から、比較的高い粘度のインクを用いなければならない。したがって、要求される電気特性および構造特性を実現するためには、インク、印刷方式および硬化処理の組み合わせが重要となる。

ステップS1の基板処理工程では、基板としてステンレス鋼板などの金属薄板40を用いる場合に、被覆層41との導電性を確保するために、金属薄板40の表面をエッチングなどによって不動態膜を除去し、被覆層41を形成する。詳細には、所定の外形および厚み方向のガス経路を得るために、型抜き加工を行い、型抜き加工が施された金属薄板の表面に、予め導電性のカーボンフィラーなどを含有させた液状導電性ゴムをコーティングするか、グリーンシート状導電性ゴムを積層する。加熱による被



覆層41の加硫処理は、基板処理工程で行ってもよいし、後述の樹脂層硬化工程で、樹脂層42の硬化と同時にに行ってもよい。以下では金属薄板40に被覆層41が形成されたものを被覆基板と呼ぶことがある。

また、ステップS2のインク調製工程では、後工程の樹脂層印刷工程で用いる導電性インクを調製する。導電性インクは、少なくともビヒクル、導電性フィラーを含み、硬化を促進するための重合触媒および他の添加剤を含む。

ビヒクルとしては、樹脂層42が、上記に示したようなゴムまたは合成樹脂からなることから、これらを実現するための硬化性モノマーまたは硬化性オリゴマーを用いればよい。たとえば、アクリル系モノマーまたはオリゴマー、エポキシ系モノマーまたはオリゴマー、ポリイソブチレンオリゴマーなどを用いることができる。アクリル系モノマーまたはオリゴマーとしては、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートおよびイソボロニアルアクリレートなどが好ましい。

導電性フィラーとしては、金属化合物または炭素系材料を用いることができる。金属化合物としては、炭化ストロンチウム、窒化ストロンチウムおよび酸化セシウムなどが好ましい。炭素系材料としては、粉末状材料と、繊維状材料とがある。粉末状材料としては、人造黒鉛、天然黒鉛およびカーボンブラックなどが好ましく、繊維状材料としては、炭素繊維、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーなどが好ましい。

用いるビヒクルによって、後工程の樹脂層硬化工程において、熱硬化処理、光硬化処理およびその両方のいずれを行うかが決まり、重合触媒としても、熱重合触媒、光重合触媒およびその両方のいずれを用いるかが決まる。光硬化処理では、照射光として可視光領域〜近赤外光領域の波長を持つ光を用いることが好ましく、光重合触媒としては、ホウ素化合物と感光性色素との組み合わせ、アミノメタクリレートとカンファークイノンとの組み合わせが好ましい。

他の添加剤としては、粘度低下剤などを用いることができる。

ステップS3の樹脂層印刷工程では、インク調製工程で調製した導電性インクを、分離部13に相当する領域の被覆基板表面にパターン印刷することで、印刷インク層を形成する。印刷インク層は、樹脂層として硬化させる前の状態の層であり、流路溝が

形成され、目的とする樹脂層42とほぼ同形状に形成される。

導電性インクは、導電性フィラーを多量に含むため高粘度となり、流路溝を形成するための高稠度性を有することから印刷方式としては、シリコーンゴムに凹所を形成した凹版を用いる凹版印刷、金属板に印刷パターン孔を形成したステンシル版を用いるステンシル印刷、レジストパターンにより紗布に印刷パターン孔を形成したスクリーンを用いるスクリーン印刷が適している。

一般的にインク粘度が高くなるほどステンシル印刷が適しており、インク粘度が低くなるほどスクリーン印刷が適している。凹版印刷はその中間粘度での使用に適している。流路溝のピッチなど平面的な微細パターンへの適性としては、スクリーン印刷およびステンシル印刷が適している。パターン断面形状については、変形量などから凹版印刷が最も適している。

樹脂層印刷工程では、導電性、流路ピッチなどセパレータに要求される特性に応じて導電性インクに適した印刷方式を選択すればよい。

ステップS4の樹脂層硬化工程では、用いた導電性インクのビヒクルに応じて、熱硬化処理、光硬化処理およびその両方のいずれかを選択して行う。樹脂層42をゴム層とする場合、ビヒクルには、たとえばポリイソブチレンオリゴマーを用い、加熱によって硬化させる。樹脂層42を合成樹脂層とする場合、ビヒクルには、たとえばエポキシアクリレートを用い、光照射および加熱によって硬化させる。

熱硬化処理の場合、印刷インク層の厚みが厚くとも十分に内部まで硬化させることができるが、硬化するまでに長時間を要する。光硬化処理の場合、硬化に必要な時間は短時間であるが、照射した光が印刷インク層内の到達深度までしか硬化しないので、全体を硬化することは困難である。光硬化と熱硬化を行う場合、予め光照射によって、印刷インク層の表層を硬化させ、加熱によって層全体を硬化させる。

光硬化では、照射光として紫外線を使用すると、波長が短いために硬化させるためのエネルギーは大きいですが、到達深度が浅く、本発明のような厚膜の硬化には適さない。したがって、可視光から近赤外光程度の波長を有する光を照射するのが好ましい。また、光源となるランプからは光のみならず熱も放出されるので、ランプからの熱によって硬化を促進させてもよい。さらに、印刷時または印刷前に予め金属薄板に予

熱処理を施すことで、印刷時のインク付着性もよく硬化も促進される。

熱硬化では、加熱炉による加熱、電磁波照射による電磁波加熱が好ましい。

基板処理工程、樹脂層印刷工程および樹脂層硬化工程では、金属薄板はロール状で供給してもよいし、予めセパレータの外寸大に切断されたピース状で供給してもよい。

ステップS5のシール部形成工程では、プレス加工によって、被覆基板のシール部14に相当する領域にシール突部を形成する。図3に示したように、PEFC組み立て時にばね力によってシール突部が高分子膜20に圧接するようにシール突部の形状を決定し、プレス加工によって決定した形状のシール突部を形成する。被覆基板がロール状で供給される場合は、シール部形成工程において、1回のプレスでシール突部を形成するとともに、セパレータの外寸大に打ち抜いてセパレータ1を得る。また、シール突部の形成と、外寸打ち抜きとを連続する2回のプレスで行ってもよい。

以上のようにして得られたセパレータ1は、組立工程において、燃料電池セル2と交互に積層され、さらに集電板3、絶縁シート4、エンドフランジ5および電極配線12を加えて、図1に示したような構成のPEFC100として組み立てられる。

以上のように、流路溝が設けられた樹脂層42を印刷によって形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータの生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。

さらに、金属薄板40と被覆層41との密着性が十分に得られない場合は、セパレータ1は、金属薄板と被覆層との間に接着層を設けてもよい。

図13は、第6の実施形態における分離部13の要部拡大図であり、図14は、シール部14の要部拡大図である。第6の実施形態では、接着層43を介して金属薄板40と被覆層41とが接着される。金属薄板40表面に対してトリアジンチオール類に代表される導電性カップリング剤によるコーティング、ポリアニリン類に代表される導電性ポリマーによるドーピング処理されたコーティングを行うことにより、金属表面に接着層43となる拡散層が形成される。金属表面に拡散したトリアジンチオール類、ポリアニリン類は、導電性を示すので、樹脂層42との導電性を確保し、発生した直流電力を直流電流として取り出すことができる。なお、製造工程においては、ステップS1の基板処

理工程で、被覆層41を形成する前、金属薄板40の表面をエッチングなどによって不動態膜を除去した直後に接着層43の形成を行う。

さらに、セパレータ1は、樹脂層の表面に高導電層を設けた構成としてもよい。

図15は、第7の実施形態における分離部13の要部拡大図である。第7の実施形態では、樹脂層42表面の触媒電極21と接触する領域にのみ高導電層44を形成する。

樹脂層42と触媒電極21との接触抵抗が高く電力の回収率が十分に得られないような場合、樹脂層42の表面に高導電層44を形成することで、触媒電極21との接触抵抗を低下させて回収率を向上させることができる。高導電層44には、バインダ樹脂と炭素との混合物(以下では「カーボン・樹脂コンパウンド」と呼ぶ。)を使用するのが好ましい。高導電層44は、炭素によって高導電性を実現し、バインダ樹脂によってガス透過性を低減させている。カーボン・樹脂コンパウンドの炭素含有量が増加するほど高導電層44の電気抵抗は低くなるが、バインダ樹脂の含有量が減少するので、ガスの透過性が高くなってしまう。電気抵抗とガス透過性のバランスからカーボン樹脂コンパウンドの樹脂含有率は、20〜30%の範囲が好ましい。含有する炭素としては、人造黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ、フラーレンなどを使用し、特に人造黒鉛を使用することが好ましい。バインダ樹脂としては、ポリイソブチレンゴムなどを使用することが好ましい。

また、高導電層44は、樹脂層42表面の触媒電極21と接触する領域にのみ混合物を塗布すればよい。高導電層44による接触抵抗の低下は、樹脂層42と触媒電極21との接触領域にのみ高導電層44を形成すれば十分な効果が得られる。したがって、高導電層44の形成領域を減少させ、少量のカーボン・樹脂コンパウンドで効果的に接触抵抗を低下させることができる。

製造工程においては、樹脂層印刷工程後または樹脂層硬化工程後に、高導電層形成工程を行う。高導電層形成工程では、樹脂層の表面に、カーボン・樹脂コンパウンドを所定の厚みで塗布する。樹脂層印刷工程後に行う場合は、樹脂層硬化工程の熱硬化処理によって、樹脂層とともに高導電層を硬化させる。樹脂層に対して光硬化処理を行う場合は、カーボン・樹脂コンパウンドを硬化前に塗布してしまうと樹脂層を硬化させることができなくなるため、光硬化処理を行った後、加熱によって高導電層

を硬化させる。

また、高導電層44としては、薄膜層であっても十分に効果が得られることから、樹脂層印刷工程後の印刷インク層がウェット状態のときに、カーボン粒子のアルコール分散液をスプレーによって数 $\mu$ mの厚みとなるように吹きつけ、その後、乾燥固化させることで簡単な工程で形成することもできる。

以上のように、セパレータ1では、被覆層41によって金属薄板40の表面を被覆することで、水素ガスおよび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を防止することができる。分離部13にガス流路を設けるための樹脂層42は、導電性インクを所定の印刷方式によって形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータ1の生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターンの設計自由度が大きく向上する。たとえばプレス加工の場合、パターンが表裏一体で形成されるとともに直線形状のパターンが多くなるためパターン設計が制限されてしまうが、印刷によればセパレータ1のそれぞれの面に全く異なるパターンを形成することが可能であり、曲線形状および孔形状のパターン形成も可能となる。また、シール部14は、プレス加工によって形成され、簡単な加工で高いシール性を実現することができる。

さらに、分離部13に高導電層44を設けることで、触媒電極21とセパレータ1との接触抵抗を大幅に低下させることができるので、電力の回収率をさらに向上することができる。

なお、上記の説明では、セパレータ1の芯材として金属薄板を用いているが、高導電性炭素繊維強化樹脂(CFRP)など高導電性かつ高強度の樹脂を用いてもよい。

印刷法によって流路溝を設ける製造法の実施例として、下記の実施例1〜3に示す条件でセパレータ1を作製した。

#### (実施例1)

実施例1では、樹脂層42をポリイソブチレンとし、ステンシル印刷を用いて形成した。

#### ・インク組成

ビヒクル:ポリイソブチレンオリゴマー(鐘淵化学工業製、品名エピオン)

WO 2005/057699

30

PCT/JP2004/018143

## 100重量部

導電性フィラー:球状黒鉛(日本黒鉛工業製)750重量部、導電性カーボンブラック  
(東海カーボン製、品名 # 5500)50重量部

重合触媒:有機ケイ素化合物ヒドロシリル化触媒 4重量部

・ステンシル版

版厚み:1mm

開口部幅:1mm

開口部ピッチ:2mm

・硬化方式

熱硬化:100℃、30分間または200℃、5〜7分間

(実施例2)

実施例2では、樹脂層42をエポキシ樹脂とし、スクリーン印刷を用いて形成した。

・インク組成

ビヒクル:エポキシアクリレート(昭和高分子製、品名リポキシSP1507)

## 100重量部

導電性フィラー:鱗状黒鉛(中越黒鉛工業所製、品名BFシリーズ)550重量部、導  
電性カーボンブラック(東海カーボン製、品名 # 5500)100重量部

重合触媒:色素・ボレート2分子型光重合開始剤 0.3重量部

・硬化方式

光硬化および熱硬化:メタルハライドランプ(三菱電機照明製、HQI-TS-250W  
/D)を光源とし、10cm離して3分間照射

・スクリーン

ステンレス紗を用い、クリーム半田印刷機で印刷

(実施例3)

実施例3では、樹脂層42をエポキシ樹脂とし、凹版印刷を用いて形成した。

・インク組成

ビヒクル:エポキシアクリレート(昭和高分子製、品名リポキシSP1507)

## 100重量部

WO 2005/057699

31

PCT/JP2004/018143

導電性フィラー：鱗状黒鉛（中越黒鉛工業所製、品名BFシリーズ）550重量部、気相法炭素繊維（昭和電工製、品名VGCF）1重量部

重合触媒：色素・ボレート2分子型光重合開始剤 0.3重量部

・硬化方式

光硬化および熱硬化：メタルハライドランプ（三菱電機照明製、HQI-TS-250W／D）を光源とし、10cm離して分間照射した後、熱炉内で150℃、7分間加熱

・凹版（シリコーンゴム版）

版厚み：5mm

凹部幅：1mm

凹部ピッチ：2mm

凹部深さ：700  $\mu$ m

各実施例の機械特性および電気特性を表1に示す。

[表1]

	固有体積抵抗値 [ $m\Omega \cdot cm$ ]	接触抵抗値 [ $m\Omega \cdot cm^2$ ]	硬度 [ショアD]	層厚み [ $\mu m$ ]
実施例1 (ステンシル印刷)	22	10	58	700
実施例2 (スクリーン印刷)	25	12	77	300
実施例3 (凹版印刷)	30	9	66	500

なお、接触抵抗値は、樹脂層印刷工程後の印刷インク層がウェット状態のときに、導電性カーボンブラック（東海カーボン製、品名 # 5500）のエチルアルコール分散液をスプレーにより、乾燥膜厚が2～3  $\mu$ mの厚みとなるように吹きつけ、その後硬化させることで高導電層を形成したものをを用いて測定した。

（特性評価方法）

固有体積抵抗値：4探針法（JIS K7194）準拠

接触抵抗値：電気抵抗計（オームメータ）

硬度：微小硬度計による測定値を[ショアD]に換算

実施例1～3によって製造したセパレータは、未硬化部もなく均質であり、樹脂層42

の密着性も良好であった。また、表1に示すように、セパレータとして十分に機能する機械特性および電気特性が得られた。

図16は、第8の実施形態における分離部13の要部拡大図である。芯材である金属薄板40の両面に接着層43を介して樹脂層42を形成し、分離部13の樹脂層42には互いに平行な溝が設けられている。この樹脂層42に設けられた溝が、水素ガス流路16および酸素ガス流路17となる。樹脂層42には、ゴム(エラストマー)または合成樹脂を用いることができる。

分離部13では、樹脂層42が触媒電極21に接触して、高分子膜20と触媒電極21との界面で発生した直流電力を直流電流として取り出し、金属薄板40を通して集電板に収集される。

接着層43は、金属薄板40表面に対してトリアジンチオール類に代表される導電性カップリング剤によるコーティング、ポリアニリン類に代表される導電性ポリマーによるドーピング処理されたコーティングを行うことにより、金属表面に拡散層として形成される。金属表面に拡散したトリアジンチオール類、ポリアニリン類は、導電性を示すので、樹脂層42との導電性を確保し、発生した直流電力を直流電流として取り出すことができる。

本実施形態では、従来のプレス加工ではなく、金属薄板表面に導電性グリーンシートを積層し、スタンプによって導電性グリーンシートに凹凸を成型して流路溝が設けられた樹脂層42を形成する。樹脂層42は、導電性を有することが必要であるので、導電性フィラーを含むゴムまたは合成樹脂を用いることができ、特にゴムとしては、ポリイソブチレンなどが好ましく、合成樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などが好ましく、エポキシ樹脂とアクリル樹脂とを組み合わせた相互侵入高分子網目(Interpenetrating Polymer Network、略称「IPN」)構造の樹脂がさらに好ましい。また、樹脂層42は、導電性グリーンシートとして形成され、スタンプによって流路成型可能である必要がある。まず、硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性ポリマーからなるバインダと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含む組成物を調製し、導電性グリーンシートを形成する。この導電性グリーンシートを金属薄板表面に積層したのち、所定の転写パターンが設けられたスタンプ(金型)



で導電性グリーンシートに凹凸を成型して樹脂層42を形成する。

図17は、第8の実施形態におけるシール部14の要部拡大図である。シール部14では、金属薄板40が高分子膜20に接触してシールしている。シール部14は、プレス加工によって形成される。

図18は、セパレータの製造方法の他の実施形態を示す製造工程図である。

本製造工程は、基板処理工程、組成物調製工程、積層工程、成型工程、成型層硬化工程およびシール部形成工程を含む。

スタンプを用いた成型によって、図2に示したような分離ブロック形状を実現するためには、成型された樹脂層の厚みがおよそ $300\mu\text{m}$ ～ $700\mu\text{m}$ となるような厚膜を形成必要がある。また、樹脂層42が導電性を有するために導電性フィラーを多量に含む必要がある。

厚膜の必要性から、高粘度の組成物を用いなければならない。したがって、要求される電気特性および構造特性を実現するためには、導電性グリーンシートを形成するための組成物が重要となる。

ステップS11の基板処理工程では、基板としてステンレス鋼板などの金属薄板40を用いる場合に、被覆層31との導電性を確保するために、金属薄板40の表面をエッチングなどによって不動態膜を除去し、接着層43を形成する。詳細には、所定の外形および厚み方向のガス経路を得るために、型抜き加工を行い、型抜き加工が施された金属薄板の表面に、トリアジンチオール類に代表される導電性カップリング剤によるコーティング、ポリアニリン類に代表される導電性ポリマーによるドーピング処理されたコーティングを行う。

また、ステップS12の組成物調製工程では、後工程の積層工程で用いる導電性グリーンシート用組成物(以下では単に「導電性組成物」と呼ぶ)を調製する。

低コスト生産を実現するためには、原材料のみならず、加工工程が量産性に富むものであることが望ましい。したがって、導電性組成物としては、液状で反応性を有するバインダに多量の導電性フィラーを配合し、硬化を促進するための重合触媒および他の添加剤を含むことが望ましい。

バインダとしては、樹脂層42が、ゴムまたは合成樹脂からなることから、これらを実

現するための硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性プリポリマーを用いればよい。特に、後工程の成型層硬化工程では、光硬化および熱硬化を組み合わせることで硬化を行うので、光硬化性モノマー、光硬化性オリゴマーまたは光硬化性プリポリマーを用いることが好ましい。たとえば、アクリル系モノマーまたはオリゴマー、エポキシ系モノマーまたはオリゴマー、ポリイソブチレンオリゴマーなどを用いることができる。アクリル系モノマーまたはオリゴマーとしては、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートおよびイソボロニアルアクリレートなどが好ましい。

導電性フィラーとしては、金属化合物または炭素系材料を用いることができる。金属化合物としては、炭化ストロンチウム、窒化ストロンチウムおよび酸化セシウムなどが好ましい。炭素系材料としては、粉末状材料と、繊維状材料とがある。粉末状材料としては、人造黒鉛、天然黒鉛およびカーボンブラックなどが好ましく、繊維状材料としては、炭素繊維、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーなどが好ましい。

光硬化反応には、アクリル系のラジカル重合反応と、エポキシ系のカチオン重合反応とがあり、特に樹脂層42として、エポキシ樹脂とアクリル樹脂とからなるIPN構造樹脂を用いる場合は、導電性組成物にカチオン重合開始剤およびラジカル重合開始剤を添加する。

他の添加剤としては、粘度低下剤などを用いることができる。

導電性組成物を構成する上記物質についてさらに具体的に例示する。

親油性アクリル系モノマーの例としては、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、トリプロモ(メタ)アクリル酸ベンジル、トリプロモ(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸ビフェニルエトキシ、(メタ)アクリル酸ビフェニルエポキシ、(メタ)アクリル酸ナフチルエトキシ、(メタ)アクリル酸フルオレンエポキシ、ジ(メタ)アクリル酸ビスフェノールA、テトラプロモジ(メタ)アクリル酸ビスフェノールA、エトキシ変性ジ(メタ)アクリル酸ビスフェノールA、テトラプロモエトキシ変性ジ(メタ)アクリル酸ビスフェノールA、ジ(メタ)アクリル酸ビスフェノールAエポキシ、エトキシ変性ジ(メタ)アクリル酸ビスフェノールAエポキシ、テトラプロモジ(メタ)アクリル酸ビスフェノールAエポキシ、テトラプロモエトキシ変性ジ(メタ)

)アクリル酸ビスフェノールAエポキシなどが挙げられる。

親水性アクリル系モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-メタアクロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのエチレングリコール系の(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等のグリセリン(メタ)アクリレートエステル類、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等のジオール類の(メタ)アクリル酸エステル、ネオペンチルジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

エポキシ樹脂には、芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂があり、芳香族エポキシ樹脂として、少なくとも1個の芳香核を有する多価フェニールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルであって、たとえばビスフェノールAやビスフェノールFまたはそのアルキレンオキサイド付加体と、エピクロルヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂が挙げられる。また、脂環族エポキシ樹脂としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテルまたは、シクロヘキセン、シクロペンテン環含有化合物を、過酸化水素、過酸などの適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイド、またはシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。

脂環族エポキシ樹脂のモノマー例としては、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサノン-メタ-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサン)カルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエン

ジエポキシイド、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

脂肪族エポキシ樹脂のモノマー例としては、脂肪族多価アルコール、またはそのアルキレンオキシイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどがあり、その代表例としては、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキシイドを付加することによって得られるポリエーテルポリオール、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。さらに脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキシイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン糖などが挙げられる。

さらに、エポキシ樹脂以外のカチオン重合反応性物質の例としては、トリメチレンオキシド、3, 3-ジメチルオキシタン、3, 3-ジクロロメチルオキシタン、などのオキシタン化合物；テトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフランのようなオキシラン化合物；トリオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3, 6-トリオキサンシクロオクタンのような環状アセタール化合物； $\beta$ -プロピオラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンのような環状ラクトン化合物；エチレンスルフィド、チオエピクロロヒドリンのようなチイラン化合物；1, 3-プロピンスルフィド、3, 3-ジメチルチエタンのようなチエタン化合物；エチレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、3, 4-ジヒドロピラン-2-メチル(3, 4-ジヒドロピラン-2-カルボキシレート)、トリエチレングリコールジビニルエーテルのようなビ

ニルエーテル化合物;エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル化合物;ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンのようなエチレン性不飽和化合物及び上記化合物の誘導体などが挙げられる。

カチオン重合開始剤の例としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、セレンニウム塩、ピリジニウム塩、フェロセニウム塩、フォスフォニウム塩、チアピリニウム塩などが挙げられるが、熱的に比較的安定である芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルフォニウム塩などのオニウム塩重合開始剤が好ましい。なお、オニウム塩重合開始剤を活性化させるためには、紫外線・可視光の照射が好ましい。芳香族ヨードニウム塩および芳香族スルフォニウム塩などのオニウム塩重合開始剤を使用する場合、アニオンとしては $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ などが挙げられる。

カチオン重合開始剤の市販品としては、たとえば、サイラキュアUVI-6974(ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネートとジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの混合物)、サイラキュアUVI-6990(UVI-6974のヘキサフルオロホスフェート)(以上、ユニオンカーバイド製)や、アデカオプトマーSP-151、アデカオプトマーSP-170(ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)フェニル]スルフィド)、アデカオプトマーSP-150(アデカオプトマーSP-170のヘキサフルオロホスフェート)、アデカオプトマーSP-171(以上、旭電化製)や、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103((4-ヒドロキシナフチル)-ジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、TPS-102(トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート)、TPS-103(トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、MDS-103(4-メトキシフェニル-ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、MPI-103(4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)、BBI-101(ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート)、BBI-103(ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)(以上、みどり化学製)や、Irgacure261( $\eta^5$ -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)[(1, 2, 3, 4, 5, 6- $\eta$ )-(1-メチルエチル)ベンゼン]-鉄(1+)ヘキサフルオロホスフェート(1-))(チバガイギー製)や、CD-1010、CD-1011、CD-1012(4-(2-ヒドロキシテトラデカ

ニルオキシ)ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)(以上、サートマー製)や、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064(以上、日本曹達製)や、Degacure K126(ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート)(テグッサ製)や、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074(トリクミル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート)(Rhodia製)などが挙げられる。

ラジカル重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントンなどのチオキサントン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル類、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンなどのベンジルジメチルケタール類、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどの $\alpha$ -ヒドロキシアールキルフェノン類、カンファーキノンなどの $\alpha$ -ジカルボニル化合物などが挙げられる。ラジカル重合開始剤は、光硬化性組成物100質量部に対して、0. 1-20質量部使用することが好ましい。

これらのバインダ、導電性フィラーおよび重合開始剤を混合し、導電性組成物を得る。なお、バインダ、導電性フィラーおよび重合開始剤は、まずバインダと重合開始剤とを均質に混合したのち、導電性フィラーを加えて混合することが望ましい。バインダ、導電性フィラーおよび重合開始剤を単純に混合すると、重合開始剤が導電性フィラーの表面に付着してしまい、均質な混合が行えなくなる場合があるため、導電性組成物を調製する際は、上記のような順序で混合することが望ましい。

ステップS13の積層工程としては、次のような2種類の工程が考えられ、製造条件によって適宜選択することができる。

第1の工程は、組成物調製工程で調整された導電性組成物を押し出し成型によって、基板処理工程で処理された金属薄板40に直接導電性グリーンシートを積層する工程である。

第2の工程は、組成物調製工程で調整された導電性組成物を押し出し成型によっ

て、予め離型性に優れた樹脂フィルム上に導電性グリーンシートを作製し、作製された導電性グリーンシートを基板処理工程で処理された金属薄板40に積層する工程である。

上記のように、導電性組成物は揮発成分が含有されない堅練り型の組成物であるため、導電性グリーンシートを形成するためには、押出し機(エクストルーダー)を用いた押出し成型が望ましい。押出し機としては、たとえばスパイラルスクリュー型押出し機、モノポンプ型押出し機などが挙げられる。

ステップS14の成型工程では、スタンプによって、積層された導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成する。成型層は、樹脂層として硬化させる前の状態の層であり、流路溝が形成され、目的とする樹脂層42とほぼ同形状に形成される。

導電性グリーンシートに対して、スタンプ(金型)を圧接し、スタンプに形成された凹凸パターンを転写する。スタンプとしては、平面版であってもよいし、緩やかに湾曲したものであってもよい。また、スタンプは、導電性グリーンシートの賦型のための金型であるので、金属シートなどのプレス用金型と同等もしくはそれ以下の機械的強度を有していてもよい。たとえば、試作など少量生産時にはアルミ合金製のもの、大量生産時にはSS鋼材(一般構造用圧延鋼材)製のものが使用できる。

導電性グリーンシートは、非粘着性であるが、スタンプ圧接時に表面の粘着性が増加し、離型時に導電性グリーンシート表面が粗化してしまうおそれがある。したがって、スタンプの導電性グリーンシートとの接触部は、離型性を向上させるために非粘着化加工されていることが望ましい。非粘着化加工としては、たとえばクロムメッキの微小クラック中にテフロン(登録商標)粒子を付着させる加工、DLC(Diamond Like Carbon)膜を形成する加工、窒化チタン、炭化チタン、炭窒化チタン、酸化チタン、窒化アルミニウムチタン、窒化クロムなどのセラミックス膜を形成する加工、プラズマソースイオン注入による硬質皮膜を形成する加工、放電による表面を硬質化する加工などが挙げられる。特に、本発明の導電性グリーンシートに対しては、窒化クロム膜を表面に形成することが望ましい。

ステップS15の成型層硬化工程では、流路が設けられた成型層を、光硬化処理と熱硬化処理とを組み合わせることで硬化させる。まず光硬化処理によって、成型層の表層

部分を硬化させ、熱硬化処理によって成型層全体を硬化させる。

成型層は、多量の導電性フィラーを含むため、光硬化処理だけでは、照射した光が印刷インク層内の到達深度までしか硬化しない。また、熱硬化処理では、スタンプ成型された流路が熱だれによって変形してしまう。したがって、予め光照射によって、成型層の表層部分を硬化させ、加熱によって層全体を硬化させるのが効果的である。

光硬化では、照射光として紫外線を使用すると、波長が短いために硬化させるためのエネルギーは大きい、到達深度が浅く、本発明のような厚膜の硬化には適さない。したがって、可視光から近赤外光程度の波長を有する光を照射するのが望ましい。また、ラジカル重合反応とカチオン重合反応とを組み合わせ、簡単な操作で短時間に硬化させることが望ましい。

熱硬化では、加熱炉による加熱、電磁波照射による電磁波加熱が望ましい。

基板処理工程、積層工程および成型層硬化工程では、金属薄板はロール状で供給してもよいし、予めセパレータの外寸大に切断されたピース状で供給してもよい。

ステップS16のシール部形成工程では、プレス加工によって、被覆基板のシール部14に相当する領域にシール突部を形成する。図3に示したように、PEFC組み立て時にばね力によってシール突部が高分子膜20に圧接するようにシール突部の形状を決定し、プレス加工によって決定した形状のシール突部を形成する。被覆基板がロール状で供給される場合は、シール部形成工程において、1回のプレスでシール突部を形成するとともに、セパレータの外寸大に打ち抜いてセパレータ1を得る。また、シール突部の形成と、外寸打ち抜きとを連続する2回のプレスで行ってもよい。

以上のようにして得られたセパレータ1は、組立工程において、燃料電池セル2と交互に積層され、さらに集電板3、絶縁シート4、エンドフランジ5および電極配線12を加えて、図1に示したような構成のPEFC100として組み立てられる。

以上のように、積層した導電性グリーンシートにスタンプ成型によって樹脂層42に流露を形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータの生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。



また、樹脂層42と金属薄板40との間に被覆層を設けた構成としてもよい。

図19は、第9の実施形態における分離部13の要部拡大図であり、図20は、シール部14の要部拡大図である。第9の実施形態では、分離部13において、被覆層41によって金属薄板40の表面を被覆することで、水素ガスおよび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を効果的に防止することができる。

被覆層41も樹脂層42と同様に導電性を有することが必要であるので、ゴムとしては、たとえば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブチルゴムおよびエチレン-プロピレンゴムなどの汎用ゴム、耐ガス透過性および耐熱性を有するエピクロロヒドリンゴムなどの特殊ゴムに導電性フィラーを添加して導電性を付与したものを使用することができる。特に、耐熱性、耐酸性に優れたアリル系付加重合型ポリイソブチレンにカーボンフィラーを添加したものが好ましい。

また、合成樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、含フッ素樹脂などに導電性フィラーを添加して導電性を付与したものを使用することができる。特に、耐腐食性に優れた含フッ素樹脂が好ましく、たとえば、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、PFA(テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、FEP(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)、EPE(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、ETFE(テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体)、PCTFE(ポリクロロトリフルオロエチレン)、ECTFE(クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体)、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PVF(ポリビニルフルオライド)、THV(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体)、VDF-HFP(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)、TFE-P(フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体)などにカーボンフィラーを添加したものが好ましい。

またシール部14において、弾性体である被覆層41で被覆すると、ばね力によって頂部18が圧接されることにより接触部分が変形し、高分子膜20表面との間に隙間が生じないのでシール性がさらに向上する。

なお、製造工程においては、ステップS11の基板処理工程で、接着層43を形成したのち、被覆層41の形成を行う。加熱による被覆層41の加硫処理は、基板処理工

程で行ってもよいし、後述の成型層硬化工程で、樹脂層42の硬化と同時に行ってもよい。

さらに、セパレータ1は、樹脂層42の表面に高導電層を設けた構成としてもよい。

図21は、第10の実施形態における分離部13の要部拡大図である。第10の実施形態では、樹脂層42表面の触媒電極21と接触する領域にのみ高導電層44を形成する。

樹脂層42と触媒電極21との接触抵抗が高く電力の回収率が十分に得られないような場合、樹脂層42の表面に高導電層44を形成することで、触媒電極21との接触抵抗を低下させて回収率を向上させることができる。高導電層44には、カーボン・樹脂コンパウンドを使用するのが好ましい。高導電層44は、炭素によって高導電性を実現し、バインダ樹脂によってガス透過性を低減させている。カーボン・樹脂コンパウンドの炭素含有量が増加するほど高導電層44の電気抵抗は低くなるが、バインダ樹脂の含有量が減少するので、ガスの透過性が高くなってしまう。電気抵抗とガス透過性のバランスからカーボン樹脂コンパウンドの樹脂含有率は、20〜30%の範囲が好ましい。含有する炭素としては、人造黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ、フラーレンなどを使用し、特に人造黒鉛を使用することが好ましい。バインダ樹脂としては、ポリイソブチレンゴムなどを使用することが好ましい。

また、高導電層44は、樹脂層42表面の触媒電極21と接触する領域にのみ混合物を塗布すればよい。高導電層44による接触抵抗の低下は、樹脂層42と触媒電極21との接触領域にのみ高導電層44を形成すれば十分な効果が得られる。したがって、高導電層44の形成領域を減少させ、少量のカーボン・樹脂コンパウンドで効果的に接触抵抗を低下させることができる。

製造工程においては、成型層硬化工程中または成型層硬化工程後に、高導電層形成工程を行う。高導電層形成工程では、樹脂層42の表面に、カーボン・樹脂コンパウンドを所定の厚みで塗布する。成型層硬化工程では、樹脂層42に対して光硬化処理を行うため、成型層硬化工程前にカーボン・樹脂コンパウンドを塗布してしまうと樹脂層42の硬化が困難となる。したがって、成型層硬化工程中に行う場合は、光硬化処理を行った後、熱硬化処理を行う前に行えばよい。

また、高導電層44としては、薄膜層であっても十分に効果が得られることから、成型工程後の印刷インク層がウェット状態のときに、カーボン粒子のアルコール分散液をスプレーによって数 $\mu\text{m}$ の厚みとなるように吹きつけ、その後、乾燥固化させることで簡単な工程で形成することもできる。

以上のように、セパレータ1では、分離部13にガス流路を設けるための樹脂層42は、スタンプ成型によって導電性グリーンシートに流路を形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータ1の生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターン設計の自由度が大きく向上する。たとえばプレス加工の場合、パターンが表裏一体で形成されるとともに直線形状のパターンが多くなるためパターン設計が制限されてしまうが、スタンプ成型によればセパレータ1のそれぞれの面に全く異なるパターンを形成することが可能であり、曲線形状および孔形状のパターン形成も可能となる。また、シール部14は、プレス加工によって形成され、簡単な加工で高いシール性を実現することができる。

さらに、分離部13に高導電層44を設けることで、触媒電極21とセパレータ1との接触抵抗を大幅に低下させることができるので、電力の回収率をさらに向上することができる。

導電性グリーンシートに、スタンプを用いた成型によって流路溝を設ける製造法の実施例として、下記の実施例4～6に示す条件でセパレータ1を作製した。

スタンプとしては、アルミ合金製で、離型性を向上させるために表面に窒化クロム膜を形成したものを実施例4～6で共用した。

#### (実施例4)

実施例4では、樹脂層42をアクリル／エポキシのIPN構造樹脂で形成した。

・導電性組成物 バインダ:アクリレートオリゴマー(ヘキサンジオールジアクリレート、UCBケミカル社製、品名HDDA)70重量部、エポキシオリゴマー(エポキシ化大豆油、CP HALL社製、品名パラプレックス G-62)30重量部

導電性フィラー:球状黒鉛(日本黒鉛工業製)300重量部、導電性カーボンブラック(東海カーボン製、品名#5500)150重量部、鱗状黒鉛(中越黒鉛工業所製、品名

BFシリーズ) 300重量部

重合触媒: ヒドロキシフェニルケトン(チバ社製、品名Daro cure 1173) 1.5重量部、  
トリアリルサルフォニウム6フッ化リン(ダウケミカル社製、品名Cyracure UVI-6990)

1.0重量部

・硬化条件

光硬化: メタルハライドランプを用いて、 $600\text{mW}/\text{cm}^2$ で5秒間照射

熱硬化:  $80^\circ\text{C}$ ～ $100^\circ\text{C}$ で30分間

(実施例5)

実施例5では、樹脂層42をビニルエステル(エポキシアクリレート)で形成した。

・導電性組成物

バインダ: アクリレートオリゴマー(ビスフェノールAジアクリレート、昭和高分子製、品名リポキシSP1507) 100重量部

導電性フィラー: 球状黒鉛(日本黒鉛工業製) 300重量部、導電性カーボンブラック(東海カーボン製、品名#5500) 150重量部、鱗状黒鉛(中越黒鉛工業所製、品名BFシリーズ) 300重量部

重合触媒: 色素・ボレート2光子型(P II型) 光重合開始剤  $\alpha$ -ジケトン 3重量部、  
三級アミン 0.5重量部

・硬化条件

光硬化: キセノンランプを用いて $600\text{mW}/\text{cm}^2$ で10秒間照射

熱硬化:  $80^\circ\text{C}$ ～ $100^\circ\text{C}$ で30分間

(実施例6)

実施例6では、樹脂層42をアクリル/エポキシのIPN構造樹脂で形成した。

・導電性組成物

バインダ: アクリレートオリゴマー(ビスフェノールAジアクリレート、昭和高分子製、品名リポキシSP1507) 50重量部、エポキシオリゴマー(ビス環状脂肪族ジエポキシ、チバ社製、品名アララダイトGY-179)

導電性フィラー: 球状黒鉛(日本黒鉛工業製) 300重量部、導電性カーボンブラック(東海カーボン製、品名#5500) 150重量部、鱗状黒鉛(中越黒鉛工業所製、品名

BFシリーズ) 300重量部

重合触媒:ビスアシルフォスフィンオキシド(チバ社製、品名Irgacure819) 1. 3重量部、トリアリルサルフォニウム6フッ化リン(ダウケミカル社製、品名CyracureUVI-6990) 1. 5重量部

・硬化条件

光硬化:メタルハライドランプを用いて800mW/cm<sup>2</sup>で3秒間照射

熱硬化:80℃～100℃で10分間

各実施例の機械特性および電気特性を表2に示す。

[表2]

	固有体積抵抗値 [mΩ・cm]	接触抵抗値 [mΩ・cm <sup>2</sup> ]	硬度 [ショアD]	層厚み [μm]
実施例 4	2 3	8	5 6	4 0 0
実施例 5	1 7	1 1	7 9	4 0 0
実施例 6	1 9	1 0	6 5	4 0 0

なお、接触抵抗値は、樹脂層印刷工程後の印刷インク層がウェット状態のときに、導電性カーボンブラック(東海カーボン製、品名 # 5500)のエチルアルコール分散液をスプレーにより、乾燥膜厚が2～3 μ mの厚みとなるように吹きつけ、その後硬化させることで高導電層を形成したものをを用いて測定した。

(特性評価方法)

固有体積抵抗値:4探針法(JIS K7194)準拠

接触抵抗値 :電気抵抗計(オームメータ)

硬度 :微小硬度計による測定値を[ショアD]に換算

実施例4～6によって製造したセパレータは、未硬化部もなく均質であり、スタンプからの転写性も良好であった。また、表2に示すように、セパレータとして十分に機能する機械特性および電気特性が得られた。

図22は、セパレータの製造方法の他の実施形態を示す製造工程図である。

本実施形態では、導電性グリーンシートを用いるのではなく、金属薄板表面に導電性スラリーを塗布し、乾燥させて塗布層を形成した後、スタンプによって塗布層に凹凸を成型して流路溝が設けられた樹脂層42を形成する。樹脂層42は、導電性を有

することが必要であるので、導電性フィラーを含むゴムまたは合成樹脂を用いることができ、特にゴムとしては、ポリイソブチレンなどが好ましく、合成樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などが好ましく、エポキシ樹脂とアクリル樹脂とを組み合わせた相互侵入高分子網目 (Interpenetrating Polymer Network、略称「IPN」) 構造の樹脂がさらに好ましい。また、樹脂層42は、一旦導電性スラリーが乾燥した塗布層として形成され、スタンプによって流路成型可能である必要がある。まず、硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性プリポリマーからなるバインダおよび金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーを溶媒と混合して導電性スラリーを調製し、金属薄板表面に塗布する。塗布された導電性スラリーを乾燥し塗布層を形成したのち、所定の転写パターンが設けられたスタンプ(金型)で塗布層に凹凸を成型して樹脂層42を形成する。

本製造工程は、基板処理工程、スラリー調製工程、塗布工程、塗布層形成工程、成型工程、成型層硬化工程およびシール部形成工程を含み、前述の第8〜第10の実施形態であるセパレータ1を製造するための工程である

スタンプを用いた成型によって、図2に示したような分離ブロック形状を実現するためには、成型された樹脂層の厚みがおよそ $100\mu\text{m}$ 〜 $500\mu\text{m}$ となるような厚膜を形成する必要がある。また、樹脂層42が導電性を有するために導電性フィラーを多量に含む必要がある。

厚膜の必要性から、ある程度粘度の高い導電性スラリーを用いなければならない。したがって、要求される電気特性および構造特性を実現するためには、導電性スラリーの組成が重要となる。

ステップS21の基板処理工程では、基板としてステンレス鋼板などの金属薄板40を用いる場合に、樹脂層42との導電性を確保するために、金属薄板40の表面をエッチングなどによって不動態膜を除去し、接着層43を形成する。詳細には、所定の外形および厚み方向のガス経路を得るために、型抜き加工を行い、型抜き加工が施された金属薄板の表面に、トリアジンチオール類に代表される導電性カップリング剤によるコーティング、ポリアニリン類に代表される導電性ポリマーによるドーピング処理されたコーティングを行う。

ステップS22のスラリー調製工程では、後工程の塗布工程で用いる導電性スラリーを調製する。

低コスト生産を実現するためには、原材料のみならず、加工工程が量産性に富むものであることが望ましい。本発明では、多量の導電性フィラーを用いるため、バインダと導電性フィラーと添加剤などを混合しただけでは、高粘度、高稠度となり金属薄板表面に層を形成することが困難である。したがって、バインダ、導電性フィラーおよび添加剤などを溶媒と混合することで粘度を低下させ、容易に金属薄板表面に塗布することが可能となる。さらに、溶媒を用いることでバインダとしてより高分子量のものを使用することが可能となり、樹脂層42の特性を向上させることができる。したがって、導電性スラリーとしては、液状で反応性を有するバインダ、多量の導電性フィラー、硬化を促進するための重合触媒および他の添加剤を溶媒に混合して調整することが望ましい。

調製する導電性スラリーとしては、用いる溶媒によって2種類に分類される。1つは有機溶剤を溶媒として用いる有機溶剤型スラリーであり、もう1つは水を溶媒として用いる水性型スラリーである。さらに、有機溶剤型スラリーおよび水性型スラリーはそれぞれ2種類に分類される。有機溶剤型スラリーは、溶解溶剤型スラリーおよび非水性分散型(NAD型)スラリーに分類され、水性型スラリーは、エマルジョン型スラリーおよび水溶性型スラリーに分類される。

以下では各種類のスラリーについて説明する。

#### ・溶解溶剤型スラリー

溶解溶剤型スラリーは、有機溶剤として、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族系溶解溶剤、アセトンなどのケトン系溶解溶剤、酢酸エチルエステル、酢酸ブチルエステルなどのエステル系溶解溶剤のうち1種類または2種類以上を混合して用いることができる。バインダ、導電性フィラー、重合触媒および添加剤と有機溶剤を混合して導電性スラリーを調整する。

#### ・非水性分散型スラリー

非水性分散型スラリーは、上記の溶解溶剤の代わりに、ミネラルターペン(脂肪族炭化水素系溶剤)を使用してバインダなどを分散させる。溶解溶剤を用いる場合に比

べて低公害性の導電性スラリーが実現できる。

・エマルジョン型スラリー

エマルジョン型スラリーは、水に溶解しないバインダを用いる場合に調整する。水に界面活性剤などの助剤(乳化剤)を添加し、水に溶解しないバインダなどを乳化分散させて安定した導電性スラリーを実現する。さらに、共溶剤(必ずしも揮発性とは限らない)としてメチルアルコール、エチルアルコール、カルビトールなどを添加してもよい。

・水溶性型スラリー

水溶性型スラリーは、水に溶解する変性バインダを用いる場合に調整する。変性バインダなどを水に溶解させて導電性スラリーを実現する。さらに共溶剤としてエチレングリコール $n$ -ブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、エチレングリコール $\alpha$ -ブチルエーテルなどを添加する。

実際の製造工程においては、用いるバインダ、導電性フィラーおよび重合触媒の種類などにより、調整するスラリーの種類を選択すればよい。

バインダとしては、樹脂層42が、ゴムまたは合成樹脂からなることから、これらを実現するための硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性プリポリマーを用いればよい。特に、後工程の成型層硬化工程では、光硬化および熱硬化を組み合わせる硬化を行うので、光硬化性モノマー、光硬化性オリゴマーまたは光硬化性プリポリマーを用いることが好ましい。たとえば、アクリル系モノマーまたはオリゴマー、エポキシ系モノマーまたはオリゴマーなどを用いることができる。アクリル系モノマーまたはオリゴマーとしては、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートおよびイソボロニアルアクリレートなどが好ましい。

導電性フィラーとしては、金属化合物または炭素系材料を用いることができる。金属化合物としては、炭化ストロンチウム、窒化ストロンチウムおよび酸化セシウムなどが好ましい。炭素系材料としては、粉末状材料と、繊維状材料とがある。粉末状材料としては、人造黒鉛、天然黒鉛およびカーボンブラックなどが好ましく、繊維状材料としては、炭素繊維、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーなどが好ましい。



光硬化反応には、アクリル系のラジカル重合反応と、エポキシ系のカチオン重合反応とがあり、特に樹脂層42として、エポキシ樹脂とアクリル樹脂とからなるIPN構造樹脂を用いる場合は、導電性スラリーにカチオン重合開始剤およびラジカル重合開始剤を添加する。

他の添加剤としては、粘度低下剤などを用いることができる。

導電性スラリーを構成する上記物質について、具体的には前述の導電性グリーンシートとなる導電性組成物に用いたものと同様のものを用いることができるので詳細を省略し、溶媒についてのみ例示する。

有機溶媒としては、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン、エチレングリコールモノエチルエーテル、ターペン、ジオキサン、シクロヘキサン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、メチルアルコール、エチルアルコール、ミネラルスピリットなどが挙げられる。

以上のようなバインダ、導電性フィラーおよび重合開始剤と溶媒とを高速衝撃ミル、高速インペラーなどを用いて分散、混合し、導電性スラリーを得る。詳細には、最初に赤色光下で、バインダと重合開始剤とを混合して中粘度液を作製し、これに溶媒を加えて低粘度液を調整する。最後に、高速ミルなどを用いて剪断力を十分に加えながら低粘度液に導電性フィラーを添加し、導電性スラリーを得る。

ステップS23の塗布工程では、調製した導電性スラリーを金属薄板40の表面に所定の厚みで塗布する。具体的な塗布方法としては、既存の方法を用いることができるが、ディッピング法、ドクターブレード法、カーテンコート法を用いることが好ましい。塗布工程における導電性スラリーの厚みとしては、 $200\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ 程度が好ましい。

ディッピング法は、被塗布部材を塗布液に浸漬させる方法で、本発明に適用すると、表面処理された金属薄板40を導電性スラリーに浸漬させることで塗布を行う。塗布された導電性スラリーの厚みは、導電性スラリーの組成と温度、浸漬時間、引き上げ速度などを調整することで制御することができる。

ドクターブレード法は、塗布液をタンクに入れ、被塗布部材を移動させながらドクターブレードと呼ばれるいわゆる堰を開けることで、連続的に被塗布部材表面に塗布

する方法で、ドクターブレードの高さに応じた厚みで塗布することができる。本発明に適用すると、導電性スラリーをタンクに入れ、表面処理された金属薄板40を移動させて塗布を行う。塗布された導電性スラリーの厚みは、導電性スラリーの組成と温度、ドクターブレード高さ、金属薄板40の移動速度などを調製することで制御することができる。

カーテンコート法は、塗布液をカーテン状に落下させ、その中に被塗布部材を通過させる方法で、本発明に適用すると、導電性スラリーをカーテン状に落下させ、その中に表面処理された金属薄板40を通過させることで塗布を行う。塗布された導電性スラリーの厚みは、導電性スラリーの組成と温度、導電性スラリーの落下速度、金属薄板40の通過速度などを調製することで制御することができる。

特に、工業的には表面処理された長尺の金属薄板に対してディッピング法で塗布することが好ましい。

ステップS24の塗布層形成工程では、塗布された導電性スラリーに含まれる溶媒を除去して塗布層を形成する。ここで、塗布層とは、導電性スラリーに含まれる溶媒が除去された状態の層、すなわちバインダ、導電性フィラー、重合開始剤などの不揮発成分からなる層である。

溶媒の除去方法としては既存の方法を用いることができるが、温風吹き付けによる乾燥法が好ましい。具体的には、所定の温度の温風を塗布された導電性スラリー表面に吹き付け、溶媒を蒸発させて乾燥する。温風の温度としては、有機溶剤型スラリーまたは水性型スラリーのいずれを用いた場合であっても、含まれる溶媒に応じて選択すればよい。

ステップS25の成型工程では、スタンプによって、塗布層に流路が設けられた成型層を形成する。成型層は、樹脂層として硬化させる前の状態の層であり、流路溝が形成され、目的とする樹脂層42とほぼ同形状に形成される。

塗布層に対して、スタンプを圧接し、スタンプに形成された凹凸パターンを転写する。スタンプとしては、平面版であってもよいし、緩やかに湾曲したものであってもよい。また、スタンプは、塗布層の賦型のための金型であるので、金属シートなどのプレス用金型と同等もしくはそれ以下の機械的強度を有していればよい。たとえば、試作な

ど少量生産時にはアルミ合金製のもの、大量生産時にはSS鋼材(一般構造用圧延鋼材)製のものが使用できる。

塗布層は、非粘着性であるが、スタンパ圧接時に表面の粘着性が増加し、離型時に塗布層表面が粗化してしまうおそれがある。したがって、スタンパの塗布層との接触部は、離型性を向上させるために非粘着化加工されていることが望ましい。非粘着化加工としては、たとえばクロムメッキの微小クラック中にテフロン(登録商標)粒子を付着させる加工、DLC(Diamond Like Carbon)膜を形成する加工、窒化チタン、炭化チタン、炭窒化

チタン、酸化チタン、窒化アルミニウムチタン、窒化クロムなどのセラミックス膜を形成する加工、プラズマソースイオン注入による硬質皮膜を形成する加工、放電による表面を硬質化する加工などが挙げられる。特に、塗布層に対しては、窒化クロム膜をスタンパ表面に形成することが好ましい。

ステップS26の成型層硬化工程では、流路が設けられた成型層を、光硬化処理と熱硬化処理とを組み合わせで硬化させる。まず光硬化処理によって、成型層の表層部分を硬化させ、熱硬化処理によって成型層全体を硬化させる。

成型層は、多量の導電性フィラーを含むため、光硬化処理だけでは、照射した光が印刷インク層内の到達深度までしか硬化しない。また、熱硬化処理では、スタンパ成型された流路が熱だれによって変形してしまう。したがって、予め光照射によって、成型層の表層部分を硬化させ、加熱によって層全体を硬化させるのが効果的である。

光硬化では、照射光として紫外線を使用すると、波長が短いために硬化させるためのエネルギーは大きい、到達深度が浅く、本発明のような厚膜の硬化には適さない。したがって、可視光から近赤外光程度の波長を有する光を照射するのが望ましい。また、ラジカル重合反応とカチオン重合反応とを組み合わせ、簡単な操作で短時間に硬化させることが望ましい。

熱硬化では、加熱炉による加熱、電磁波照射による電磁波加熱が望ましい。

基板処理工程、塗布工程、塗布層形成工程、成型工程および成型層硬化工程では、金属薄板はロール状で供給してもよいし、予めセパレータの外寸大に切断された

ピース状で供給してもよい。

ステップS27のシール部形成工程では、プレス加工によって、シール部14に相当する領域にシール突部を形成する。図5に示したように、PEFC組み立て時にばね力によってシール突部が高分子膜20に圧接するようにシール突部の形状を決定し、プレス加工によって決定した形状のシール突部を形成する。金属薄板がロール状で供給される場合は、シール部形成工程において、1回のプレスでシール突部を形成するとともに、セパレータの外寸大に打ち抜いてセパレータ1を得る。また、シール突部の形成と、外寸打ち抜きとを連続する2回のプレスで行ってもよい。

以上のようにして得られたセパレータ1は、組立工程において、燃料電池セル2と交互に積層され、さらに集電板3、絶縁シート4、エンドフランジ5および電極配線12を加えて、図1に示したような構成のPEFC100として組み立てられる。

以上のように、セパレータ1では、分離部13にガス流路を設けるための樹脂層42は、導電性スラリーを塗布、乾燥したのち、スタンプ成型によって流路を形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータ1の生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターンの設計自由度が大きく向上する。たとえばプレス加工の場合、パターンが表裏一体で形成されるとともに直線形状のパターンが多くなるためパターン設計が制限されてしまうが、スタンプ成型によればセパレータ1のそれぞれの面に全く異なるパターンを形成することが可能であり、曲線形状および孔形状のパターン形成も可能となる。また、シール部14は、プレス加工によって形成され、簡単な加工で高いシール性を実現することができる。

さらに、分離部13に高導電層44を設けることで、触媒電極21とセパレータ1との接触抵抗を大幅に低下させることができるので、電力の回収率をさらに向上することができる。

図23は、他の形状のセパレータ1を含む単位電池101の水平断面図である。図に示すように、単位電池101の一方のセパレータ1において、シール突部が、高分子膜20と面接触するように、シール突部の断面を台形形状としてもよい。また、図24に示すように、単位電池101の両方のセパレータ1において、シール突部が、高分子膜2

0と面接触するように、シール突部の断面を台形形状としてもよい。

なお、上記の説明では、セパレータ1の芯材として金属薄板を用いているが、高導電性炭素繊維強化樹脂(CFRP)など高導電性かつ高強度の樹脂を用いてもよい。

塗布した導電性スラリーに、スタンプを用いた成型によって流路溝を設ける製造法の実施例として、下記の実施例7〜9に示す条件でセパレータ1を作製した。

スタンプとしては、アルミ合金製で、離型性を向上させるために表面に窒化クロム膜を形成したものを実施例7〜9で共用した。

下記の実施例に示す条件でセパレータ1を作製した。

また、導電性スラリーを塗布する被覆基板も各実施例で共用し、次のような手順で作製した。SUS304(たて10cm、よこ10cm、厚さ0.2mm)からなる金属薄板表面の不動態層をサンドブラストによって除去し、直ちにトリアジンチオール溶液に浸漬して接着層を形成した。次に、アリル系付加重合型ポリイソブチレン100重量部と、導電性カーボングラファイトを400部とを混合したものを、表面処理した金属薄板表面に厚さ50 $\mu$ mで塗布し、130℃で2時間硬化させて被覆層を形成した。

(実施例7)

実施例7では、樹脂層42をアクリル／エポキシのIPN構造樹脂で形成した。

・導電性スラリー組成

バインダ:アクリレートオリゴマー(ヘキサンジオールジアクリレート、UCBケミカル社製、品名HDDA)70重量部、エポキシオリゴマー(エポキシ化大豆油、CP HALL社製、品名パラプレックス G-62)30重量部

導電性フィラー:球状黒鉛(日本黒鉛工業製)300重量部、導電性カーボンブラック(東海カーボン製、品名#5500)150重量部、鱗状黒鉛(中越黒鉛工業所製、品名BFシリーズ)300重量部

重合触媒:ヒドロキシフェニルケトン(チバ社製、品名Daro cure 1173)1.5重量部、トリアリルサルフォニウム6フッ化リン(ダウケミカル社製、品名Cyracure UVI-6990)1.0重量部

溶媒:トルエン6重量部、メチルエチルケトン4重量部

なお、溶媒の含有量は、バインダ、導電性フィラーおよび重合触媒を混合したもの

WO 2005/057699

54

PCT/JP2004/018143

を100重量部としたときの含有量である。

・硬化条件

出力600mW/cm<sup>2</sup>でメタルハライドランプを用いて光照射した。

一次照射:10秒間照射

二次照射:100℃に保持して10分間照射

(実施例8)

実施例8では、樹脂層42をビニルエステル(エポキシアクリレート)で形成した。

・導電性スラリー組成

バインダ:アクリレートオリゴマー(ビスフェノールAジアクリレート、昭和高分子製、品名リポキシSP1507)100重量部

導電性フィラー:球状黒鉛(日本黒鉛工業製)300重量部、導電性カーボンブラック(東海カーボン製、品名#5500)150重量部、鱗状黒鉛(中越黒鉛工業所製、品名BFシリーズ)300重量部

重合触媒:色素・ボレート2光子型(PII型)光重合開始剤  $\alpha$ -ジケトン3重量部、三級アミン0.5重量部

溶媒:トルエン4部、メチルエチルケトン4部、ノルマルヘキサン3部

なお、溶媒の含有量は、バインダ、導電性フィラーおよび重合触媒を混合したものを100重量部としたときの含有量である。

・硬化条件

出力500mW/cm<sup>2</sup>でキセノンランプを用いて光照射した。

一次照射:20秒間照射

二次照射:100℃に保持して7分間照射

(実施例9)

実施例9では、樹脂層42をアクリル/エポキシのIPN構造樹脂で形成した。

・導電性スラリー組成

バインダ:アクリレートオリゴマー(ビスフェノールAジアクリレート、昭和高分子製、品名リポキシSP1507)50重量部、エポキシオリゴマー(ビス環状脂肪族ジエポキシ、チバ社製、品名アラルダイトGY-179)50重量部

導電性フィラー:球状黒鉛(日本黒鉛工業製)300重量部、導電性カーボンブラック(東海カーボン製、品名 # 5500)150重量部、鱗状黒鉛(中越黒鉛工業所製、品名 BFシリーズ)300重量部

重合触媒:ビスアシルフォスフィンオキシド(チバ社製、品名Irgacure819)1.3重量部、トリアリルサルフォニウム6フッ化リン(ダウケミカル社製、品名Cyracure UVI-6990)1.5重量部

溶媒:トルエン6重量部、メチルエチルケトン4重量部

なお、溶媒の含有量は、バインダ、導電性フィラーおよび重合触媒を混合したものを100重量部としたときの含有量である。

・硬化条件

出力800mW/cm<sup>2</sup>でメタルハライドランプを用いて光照射した。

一次照射:7秒間照射

二次照射:100℃に保持して10分間照射

各実施例の機械特性および電気特性を表3に示す。

[表3]

	固有体積抵抗値 [mΩ・cm]	接触抵抗値 [mΩ・cm <sup>2</sup> ]	硬度 [ショアD]
実施例 7	2 5	1 1	5 0
実施例 8	1 8	1 2	7 2
実施例 9	2 2	1 0	6 3

なお、接触抵抗値は、樹脂層印刷工程後の印刷インク層がウェット状態のときに、導電性カーボンブラック(東海カーボン製、品名 # 5500)のエチルアルコール分散液をスプレーにより、乾燥膜厚が2〜3μmの厚みとなるように吹きつけ、その後硬化させることで高導電層を形成したものをを用いて測定した。

(特性評価方法)

固有体積抵抗値:4探針法(JIS K7194)準拠

接触抵抗値 :電気抵抗計(オームメータ)

硬度 :微小硬度計による測定値を[ショアD]に換算

図25は、実施例7によって得られたセパレータ1の概略断面図である。触媒電極と

接する凸部の幅 $a=2.0\text{mm}$ 、流体流路となる凹部の幅 $b=2.0\text{mm}$ 、凸部の厚み $c=0.45\text{mm}$ 、凹部の厚み $=0.1\text{mm}$ であった。また、流路となる凹部はその断面が逆台形上となり底面と側面とのなす角度 $\theta=135^\circ$ であった。

実施例7～9によって製造したセパレータは、未硬化部もなく均質であり、スタンパからの転写性も良好であった。また、表3に示すように、セパレータとして十分に機能する機械特性および電気特性が得られた。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施できる。したがって、前述の実施形態はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、本発明の範囲は特許請求の範囲に示すものであって、明細書本文には何ら拘束されない。さらに特許請求の範囲に属する変形や変更は全て本発明の範囲内のものである。

#### 産業上の利用可能性

[0006] 以上のように本発明によれば、平板状の金属板を芯材とすることで、ゴムのみからなるセパレータに比べ、そりおよび変形量が少なく、信頼性に優れたセパレータを提供することができる。芯材である金属板は、樹脂層で被覆されているので、水素ガスおよび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を防止することができる。さらに、電解質組立体との接触抵抗を低下させるとともに、電流経路全体の抵抗を大幅に低下させることができるので、電力の回収率を向上することができる。

また本発明によれば、セパレータと電解質組立体との接触抵抗を低下させることができる。

また本発明によれば、少なくとも樹脂層が電解質組立体と接触する領域に、高導電層を形成するので、より効果的にセパレータと電解質組立体との接触抵抗を低下させることができる。

また本発明によれば、従来必要であった、Oリング、ガスケットなどのシール部材を必要とせず、燃料電池の部材点数を削減することができる。

また本発明によれば、分離部とシール部とが一体形成されるので、燃料電池の製造工程を短縮することができる。

また本発明によれば、被覆層によって金属板の表面を被覆することで、水素ガスお



よび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を防止することができる。

流路が設けられた樹脂層を印刷によって形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータの生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターン設計の自由度が大きく向上する。

また本発明によれば、金属表面に拡散したトリアジンチオール類、ポリアニリン類は、導電性を示すので、樹脂層との導電性を確保し、発生した直流電力を直流電流として取り出すことができる。

また本発明によれば、導電性を有するゴムまたは合成樹脂によって金属板の表面を被覆することで、表面変化を防止するとともに金属板と樹脂層との導電性を確保することができる。また樹脂層は、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマーまたは硬化性オリゴマーからなるビヒクルと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含む導電性インクを用いて印刷することで実現できる。

また本発明によれば、熱硬化処理、光硬化処理または熱硬化処理と光硬化処理との組み合わせのいずれかを行うことで、樹脂層として形成するゴムまたは合成樹脂に適した硬化処理を行うことができる。

また本発明によれば、流路が設けられた樹脂層をスタンパ成型によって形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータの生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターン設計の自由度が大きく向上する。

また本発明によれば、導電性グリーンシートは、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマーまたは硬化性オリゴマーからなるバインダと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含む導電性組成物によって実現できる。

また本発明によれば、導電性グリーンシートは、導電性組成物を押し出し成型によってシート化することができる。また、直接金属板表面に導電性グリーンシートを積層してもよいし、予め作製した導電性グリーンシートを金属板表面に積層してもよく、製造条件などによって選択することができる。

また本発明によれば、被覆層によって金属板の表面を被覆することで、水素ガスお

よび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を防止することができる。また、流路が設けられた樹脂層をスタンパ成型によって形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータの生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターン設計の自由度が大きく向上する。

また本発明によれば、導電性スラリーは、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性プリポリマーからなるバインダと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーと、溶媒とを混合することで容易に実現できる。

また本発明によれば、塗布工程では、導電性スラリーを、ディッピング法、ドクターブレード法またはカーテンコート法によって容易に実現できる。

また本発明によれば、所望の塗布層の特性(層厚み、表面状態など)を容易に実現できる。

また本発明によれば、樹脂層の表面に高導電層を形成することで、触媒電極との接触抵抗を低下させて電力回収率を向上させることができる。

また本発明によれば、高導電層形成工程では、カーボン粒子の分散液を、吹きつけることでカーボンによる薄膜を形成する。これにより非常に簡単な工程で高導電層を形成することができる。

また本発明によれば、シール部は、プレス加工によって形成されるので、簡単な加工で高いシール性を実現することができる。

### 請求の範囲

- [1] 電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在されるセパレータであって、  
燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有し、  
前記分離部では、芯材である平板状の金属板表面に、樹脂層が形成され、  
前記樹脂層には、前記流路が設けられることを特徴とするセパレータ。
- [2] 前記樹脂層表面に、前記樹脂層の導電性より高い導電性を有する高導電層を形成したことを特徴とする請求項1記載のセパレータ。
- [3] 前記高導電層は、少なくとも前記樹脂層が前記電解質組立体と接触する領域に形成したことを特徴とする請求項2記載のセパレータ。
- [4] 電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在されるセパレータであって、  
燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有し、  
前記分離部では、芯材である平板状の金属板表面に、樹脂層および樹脂層の導電性より高い導電性を有する高導電層が形成され、  
前記高導電層には、前記流路が設けられることを特徴とするセパレータ。
- [5] 外周部に設けられ、燃料ガスおよび酸化剤ガスの漏出を防ぐシール部を有し、  
前記シール部は、金属板表面にゴム層を形成してなり、電解質組立体の触媒電極形成面に平行に延びるシール突部であって、その頂部がばね力によって電解質組立体に圧接されるように構成されたシール突部を有することを特徴とする請求項1〜4のいずれか1つに記載のセパレータ。
- [6] 前記分離部と前記シール部とはプレス加工によって一体形成されることを特徴とする請求項5記載のセパレータ。
- [7] 電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、  
被覆層で被覆された平板状の金属板表面のうち前記分離部に相当する領域には、導電性インクを印刷することによって、前記流路が設けられた樹脂層を形成すること

WO 2005/057699

60

PCT/JP2004/018143

を特徴とするセパレータの製造方法。

- [8] 電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

平板状の金属板表面の全体に被覆層を形成する基板処理工程と、

導電性インクを印刷することによって、前記分離部に相当する領域の被覆層に、前記流路が設けられた印刷インク層を形成する樹脂層印刷工程と、

印刷インク層を硬化して樹脂層を形成する樹脂層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法。

- [9] 前記基板処理工程では、接着層を介して被覆層を金属板表面上に形成することを特徴とする請求項8記載のセパレータの製造方法。

- [10] 前記接着層は、トリアジンチオールまたはポリアニリンを金属板表面に拡散させることで形成することを特徴とする請求項9記載のセパレータの製造方法。

- [11] 前記被覆層は、導電性を有するゴムまたは合成樹脂からなり、  
導電性インクは、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマーまたは硬化性オリゴマーからなるビヒクルと、

金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含むことを特徴とする請求項8～10のいずれか1つに記載のセパレータの製造方法。

- [12] 前記樹脂層印刷工程では、ステンシル印刷、スクリーン印刷または凹版印刷のいずれかの印刷方式で印刷することを特徴とする請求項8～11のいずれか1つに記載のセパレータの製造方法。

- [13] 前記樹脂層硬化工程では、加熱による熱硬化処理、光照射による光硬化処理または熱硬化処理と光硬化処理との組み合わせのいずれかを行うことを特徴とする請求項8～12のいずれか1つに記載のセパレータの製造方法。

- [14] 電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

平板状の金属板表面のうち前記分離部に相当する領域には、スタンプによって導

電性グリーンシートに前記流路が設けられた樹脂層を成型することを特徴とするセパレータの製造方法。

- [15] 電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

金属板表面に導電性グリーンシートを積層する積層工程と、

スタンパによって前記導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成する成型工程と、

前記成型層を硬化して樹脂層を形成する成型層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法。

- [16] 前記導電性グリーンシートは、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性プリポリマーからなるバインダと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含むことを特徴とする請求項15記載のセパレータの製造方法。

- [17] 前記積層工程は、押し出し成型により、直接金属板表面に導電性グリーンシートを積層することを特徴とする請求項15または16記載のセパレータの製造方法。

- [18] 前記積層工程は、予め押し出し成型により導電性グリーンシートを作製し、作製された導電性グリーンシートを金属板表面に積層することを特徴とする請求項15または16記載のセパレータの製造方法。

- [19] 前記積層工程より前に、金属板表面に、導電性グリーンシートとの密着性を増加させるための処理を行う基板処理工程を含むことを特徴とする請求項15～18のいずれか1つに記載のセパレータの製造方法。

- [20] 前記基板処理工程では、トリアジンチオールまたはポリアニリンを金属板表面に拡散させることを特徴とする請求項19記載のセパレータの製造方法。

- [21] 電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

平板状の金属板表面の全体に、導電性を有するゴムまたは合成樹脂からなる被覆

WO 2005/057699

62

PCT/JP2004/018143

層を形成する被覆層形成工程と、

前記被覆層表面に導電性グリーンシートを積層する積層工程と、

スタンパによって前記導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成する成型工程と、

前記成型層を硬化して樹脂層を形成する成型層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法。

- [22] 電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

金属板表面に導電性スラリーを塗布する塗布工程と、

塗布された導電性スラリーに含まれる溶媒を除去して塗布層を形成する塗布層形成工程と、

スタンパによって塗布層に前記流路を設けた成型層を形成する成型工程と、

前記成型層を硬化して樹脂層を形成する成型層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法。

- [23] 導電性スラリーは、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性プリポリマーからなるバインダと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーと、溶媒とを混合して得られることを特徴とする請求項22記載のセパレータの製造方法。

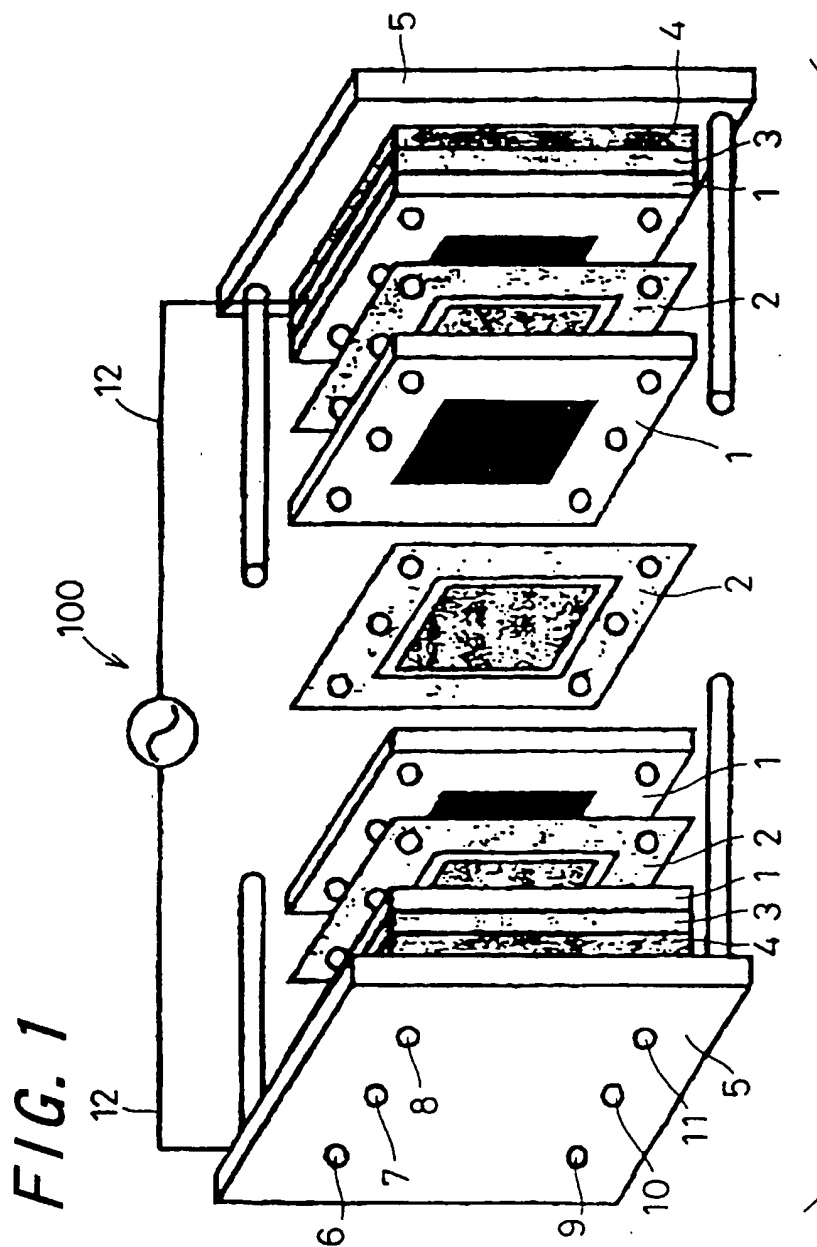
- [24] 前記塗布工程は、導電性スラリーを、ディッピング法、ドクターブレード法またはカーテンコート法によって塗布することを特徴とする請求項22または23記載のセパレータの製造方法。

- [25] 前記塗布層形成工程は、塗布された導電性スラリーに温風を吹き付けて乾燥させることで溶媒を除去することを特徴とする請求項22～24のいずれか1つに記載のセパレータの製造方法。

- [26] 前記塗布工程より前に、金属板表面に、塗布層との密着性を増加させるための処理を行う基板処理工程を含むことを特徴とする請求項22～25のいずれか1つに記載のセパレータの製造方法。

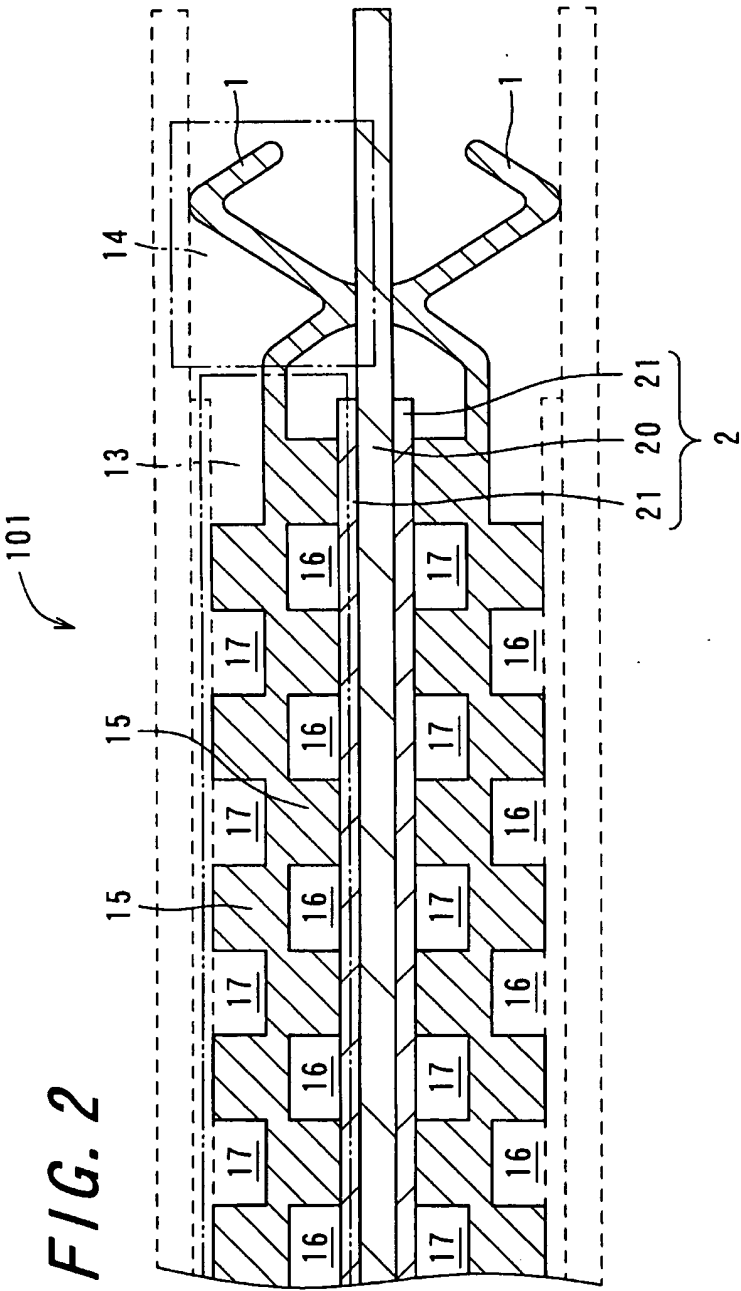
- [27] 基板処理工程では、トリアジンチオールまたはポリアニリンを金属板表面に拡散させることを特徴とする請求項26記載のセパレータの製造方法。
- [28] 電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、  
平板状の金属板表面の全体に、導電性を有するゴムまたは合成樹脂からなる被覆層を形成する被覆層形成工程と、  
前記被覆層表面に導電性スラリーを塗布する塗布工程と、  
塗布された導電性スラリーに含まれる溶媒を除去して塗布層を形成する塗布層形成工程と、  
スタンパによって塗布層に前記流路を設けた成型層を形成する成型工程と、  
前記成型層を硬化して樹脂層を形成する成型層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法。
- [29] 前記樹脂層表面に、樹脂層の導電性より高い導電性を有する高導電層を形成する高導電層形成工程を有することを特徴とする請求項8～13, 15～21, 23～28のいずれか1つに記載のセパレータの製造方法。
- [30] 前記高導電層形成工程では、少なくとも樹脂層が電解質組立体と接触する領域に高導電層を形成することを特徴とする請求項29記載のセパレータの製造方法。
- [31] 前記高導電層形成工程では、カーボン粒子の分散液を、吹きつけることでカーボンによる薄膜を形成することを特徴とする請求項29または30記載のセパレータの製造方法
- [32] セパレータは、外周部に設けられ、燃料ガスおよび酸化剤ガスの漏出を防ぐシール部を有し、  
前記シール部に相当する領域には、プレス加工によって、前記電解質組立体から露出した電解質層に平行に延びるシール突部であって、その頂部がばね力によって前記電解質層に圧接されるように構成されたシール突部を形成することを特徴とする請求項7～31のいずれか1つに記載のセパレータの製造方法。

[図1]



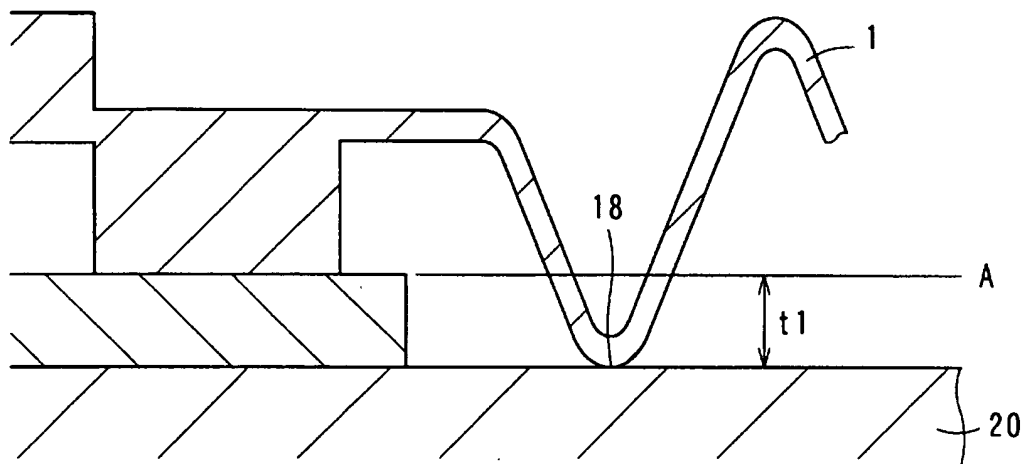


[図2]

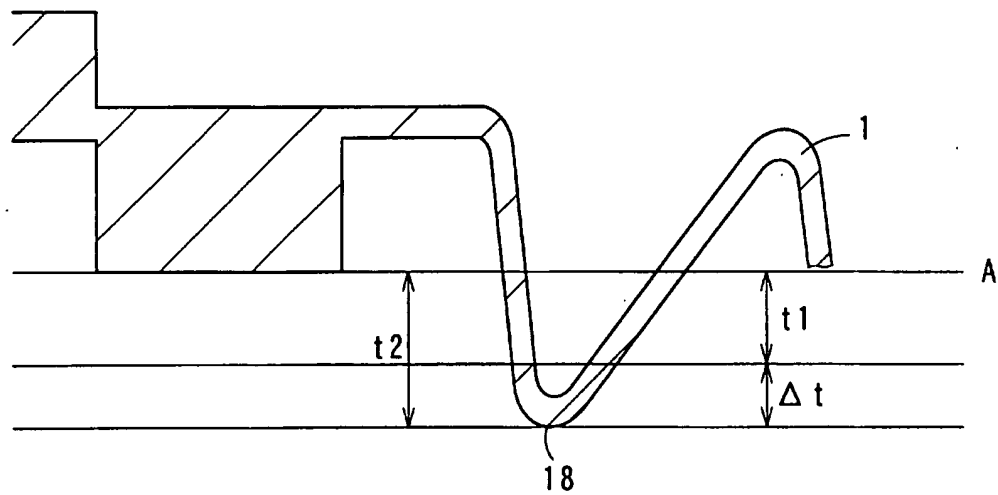


[図3]

**FIG. 3A**

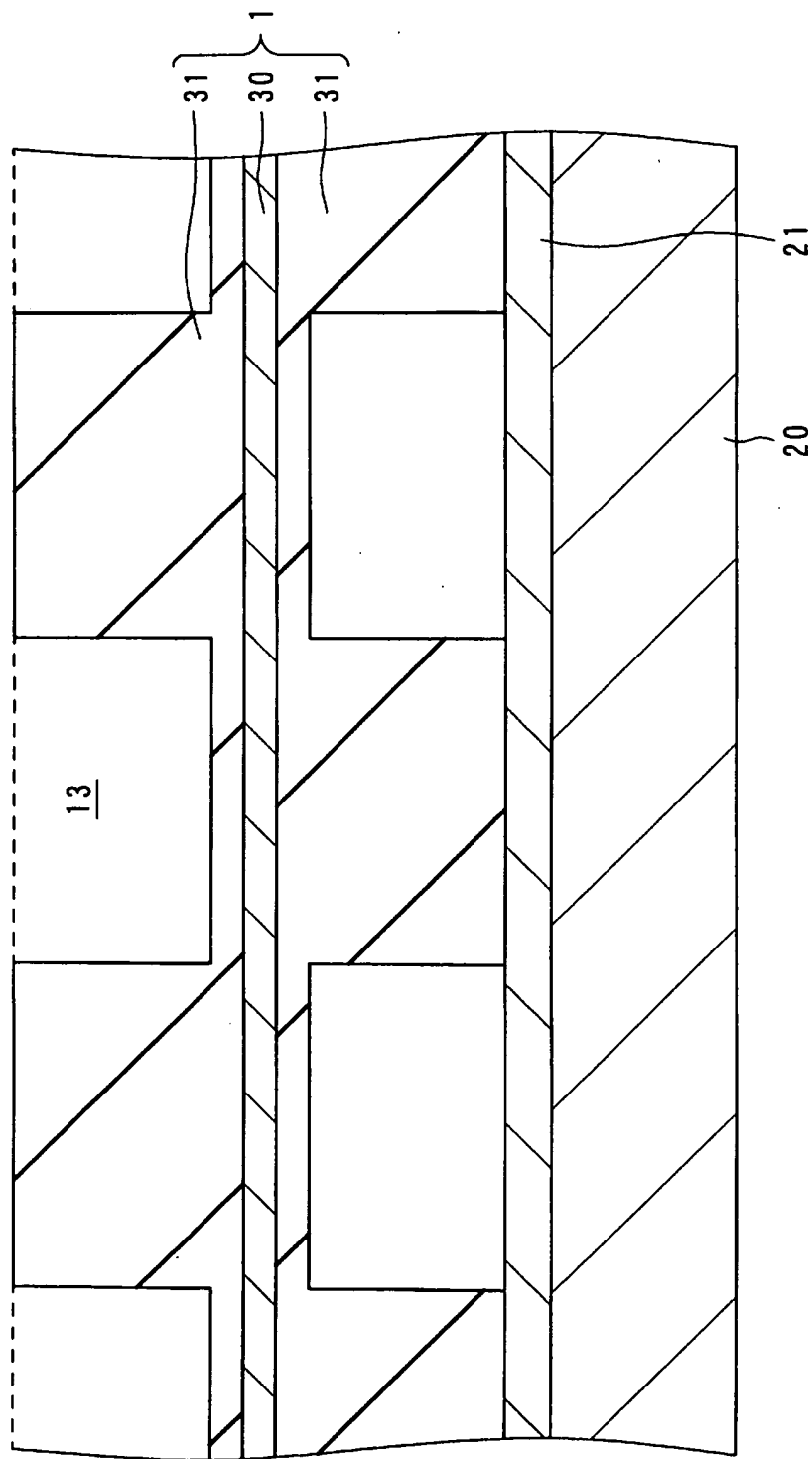


**FIG. 3B**

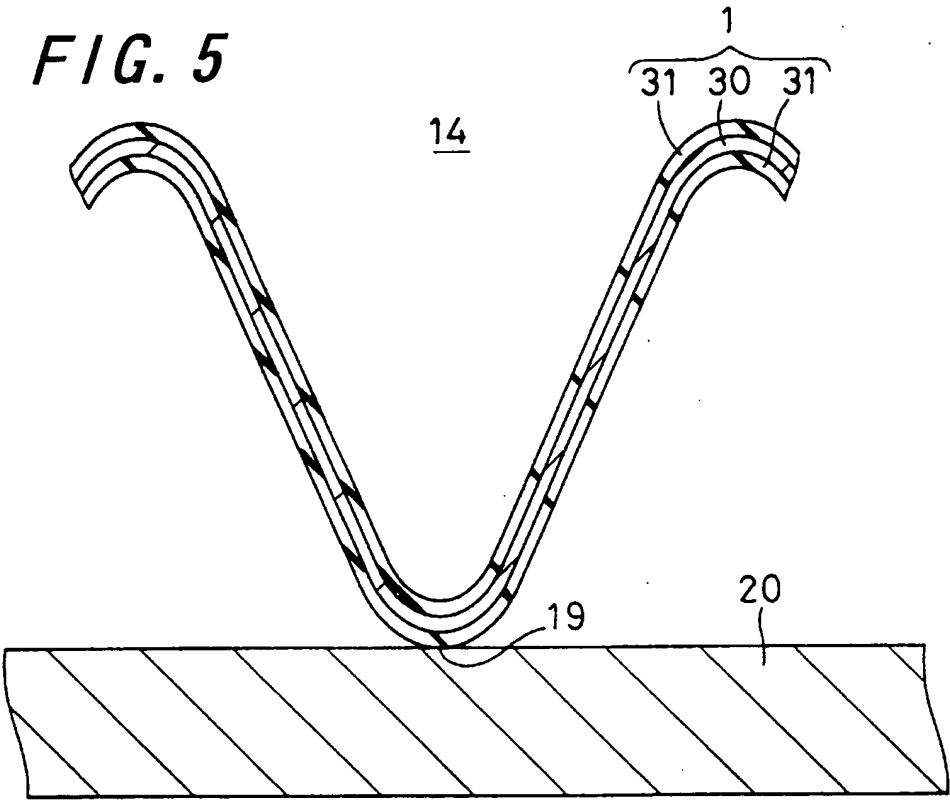


[図4]

FIG. 4



[図5]



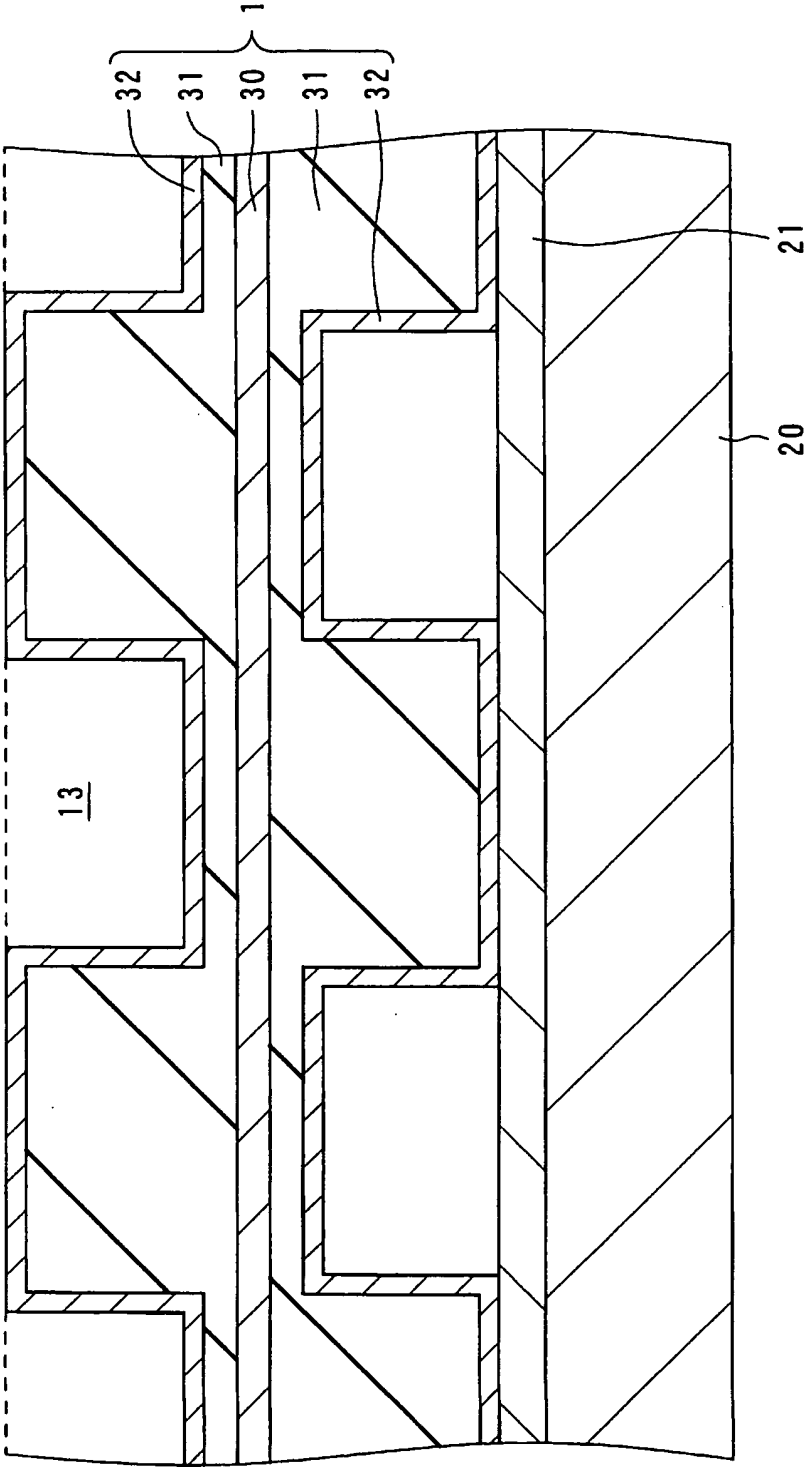
WO 2005/057699

6/25

PCT/JP2004/018143

[図6]

FIG. 6

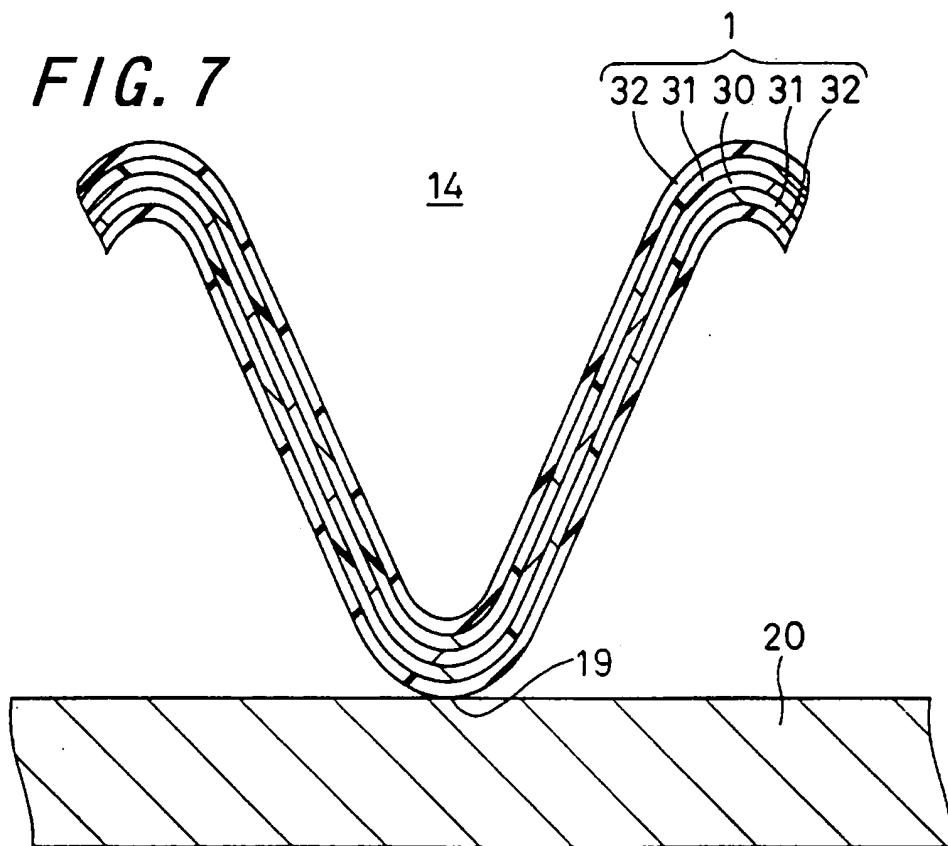


7/25

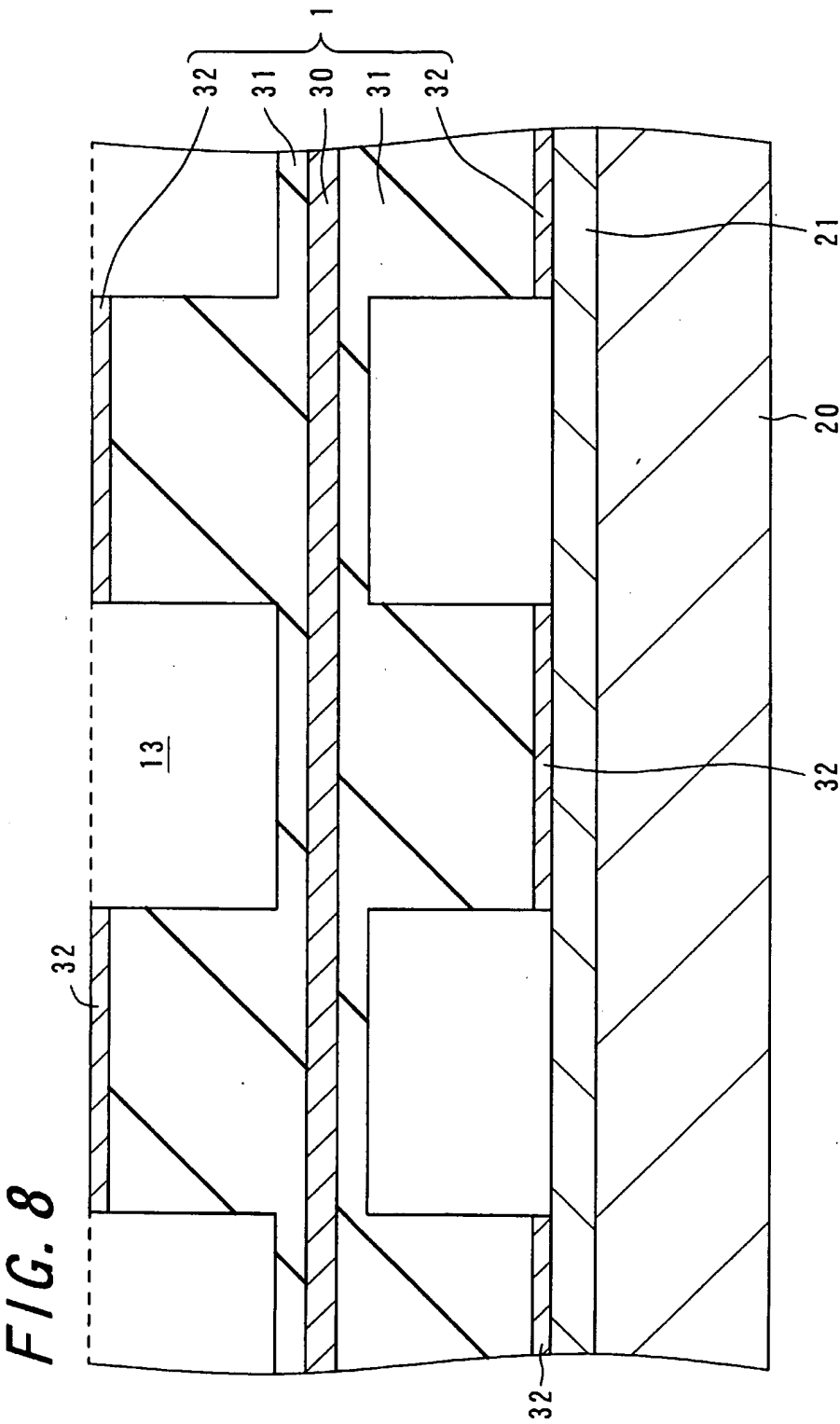
WO 2005/057699

PCT/JP2004/018143

[図7]



[図8]



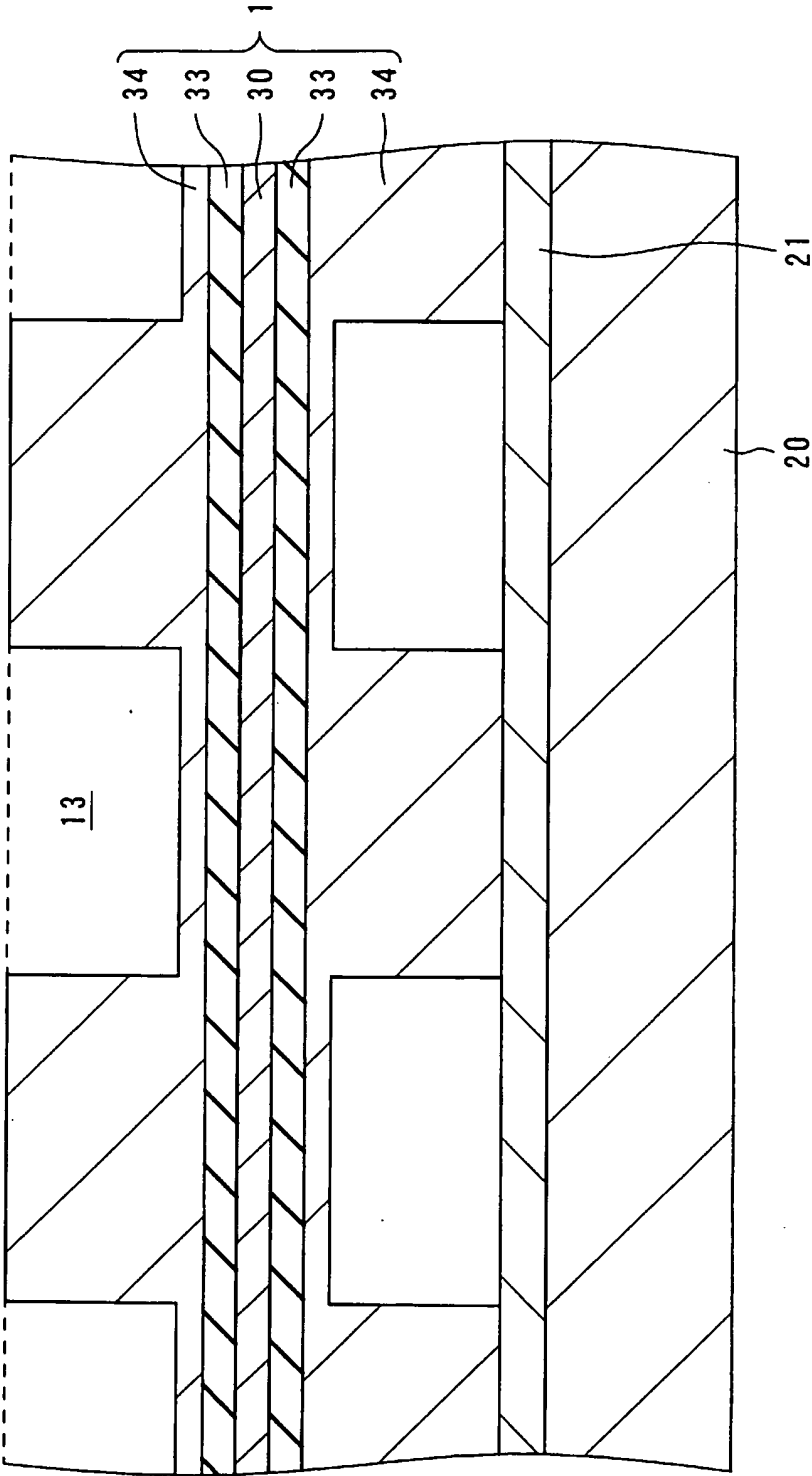
WO 2005/057699

9/25

PCT/JP2004/018143

[図9]

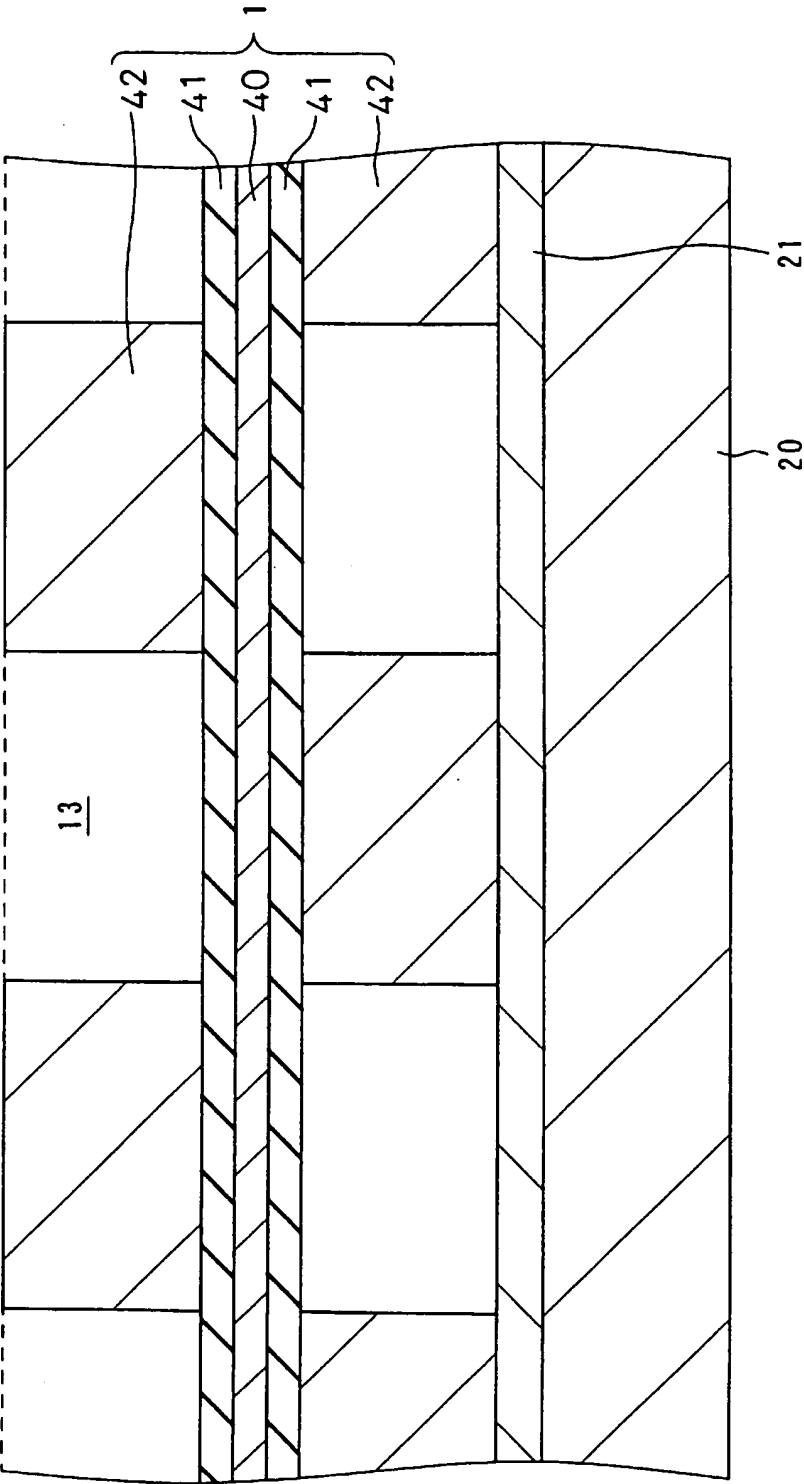
FIG. 9





[図10]

FIG. 10

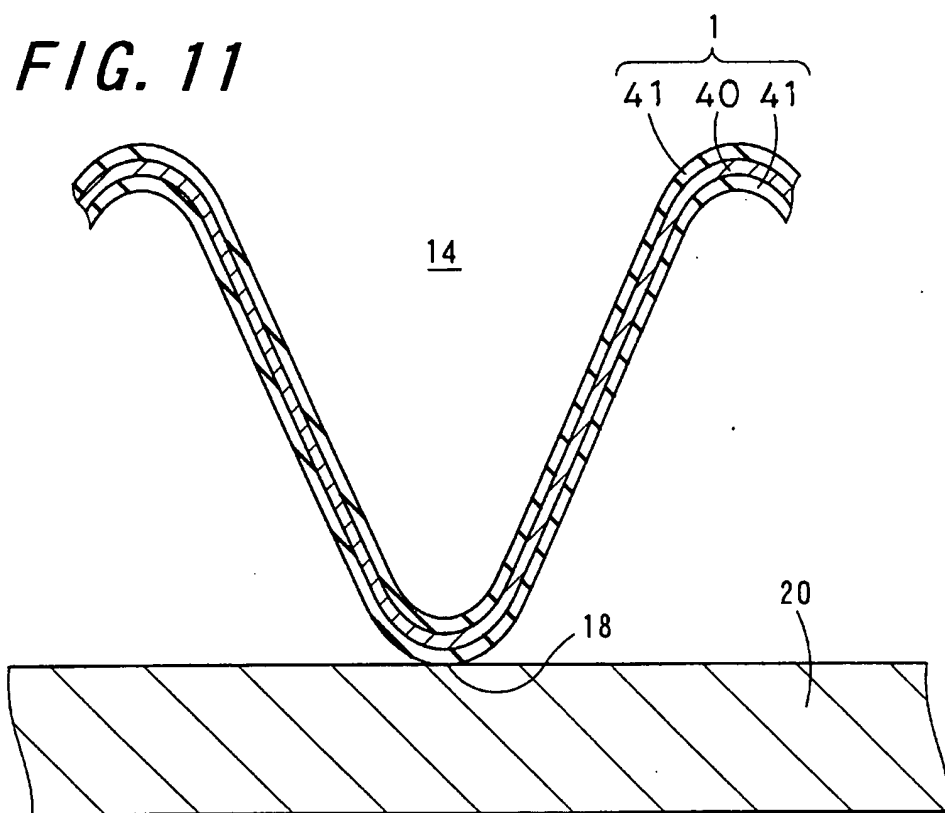


11/25

WO 2005/057699

PCT/JP2004/018143

[11]

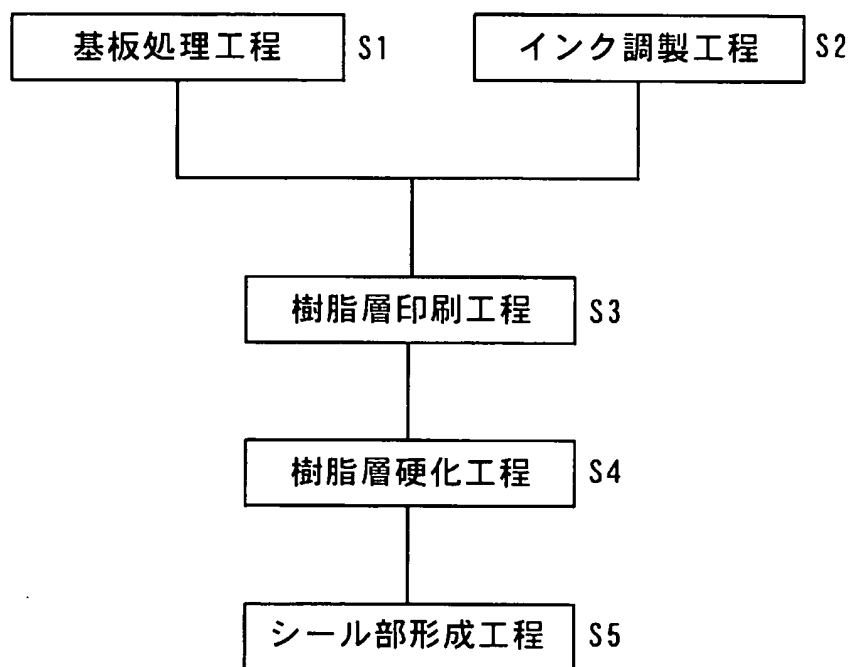


12/25

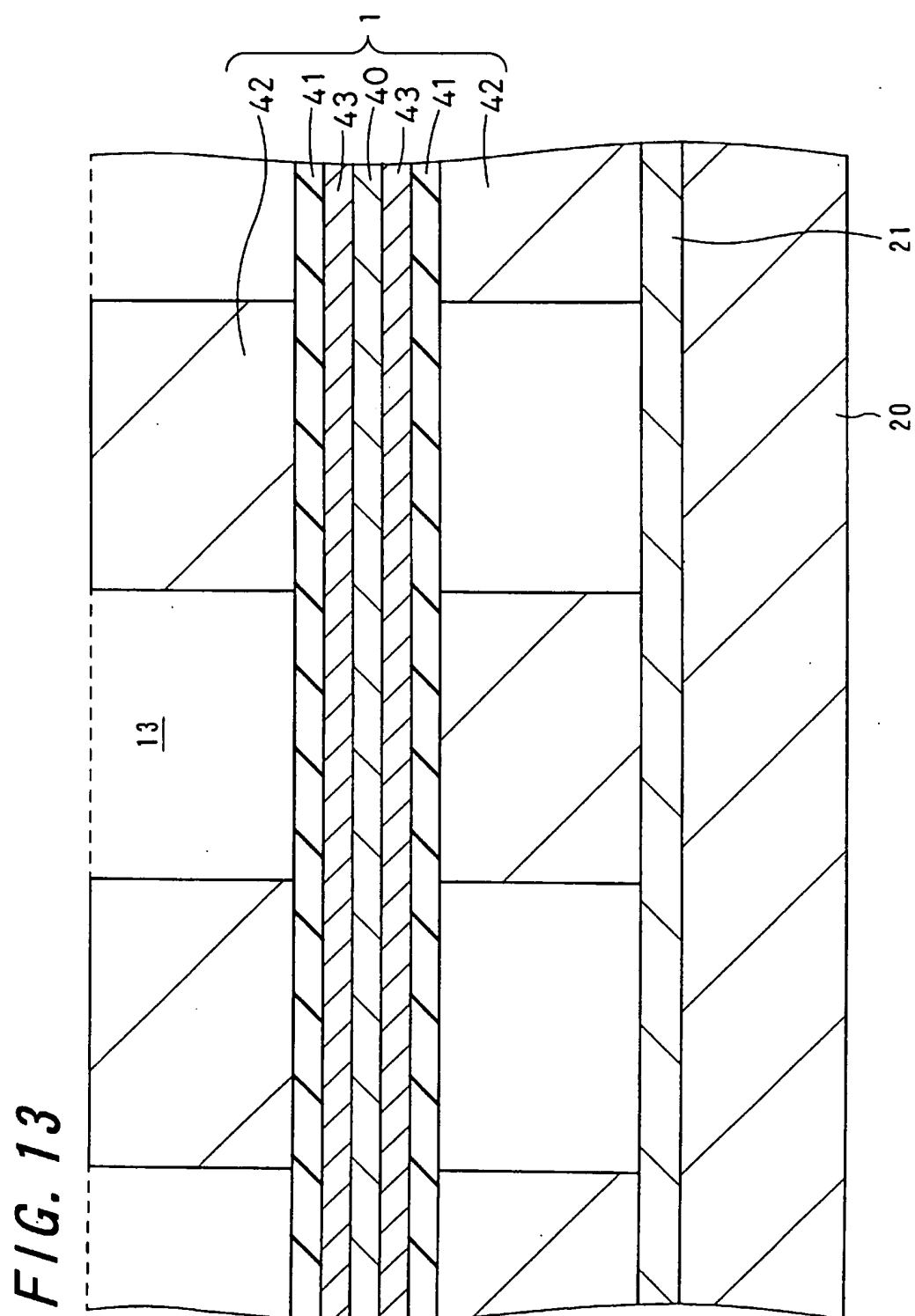
WO 2005/057699

PCT/JP2004/018143

[図12]

*FIG. 12*

[図13]



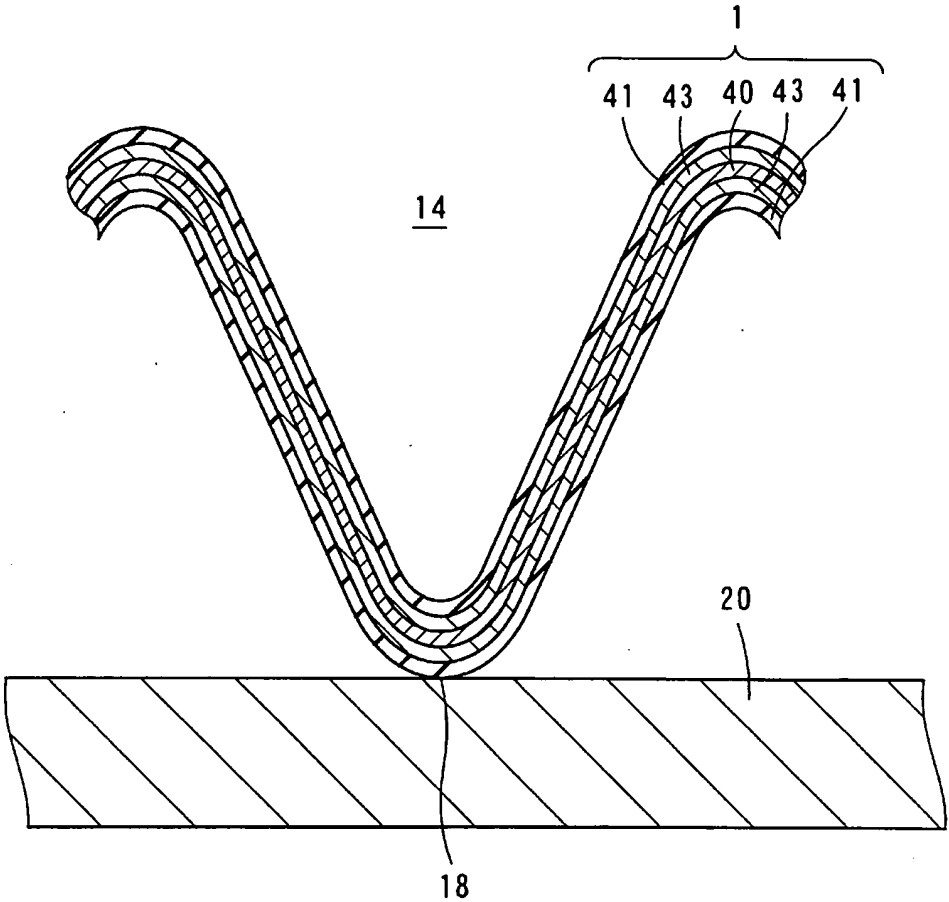
WO 2005/057699

14/25

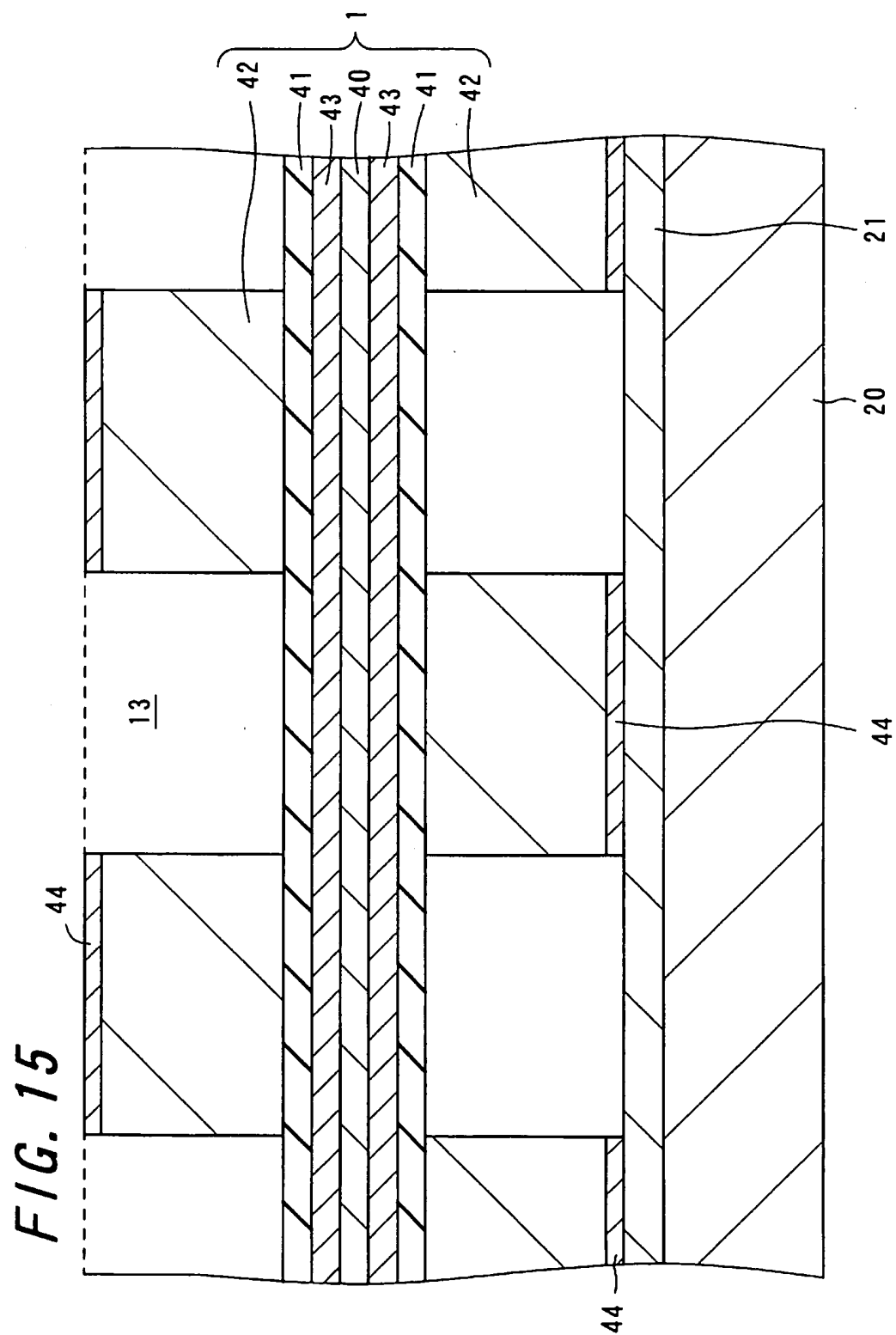
PCT/JP2004/018143

[図14]

FIG. 14



[図15]



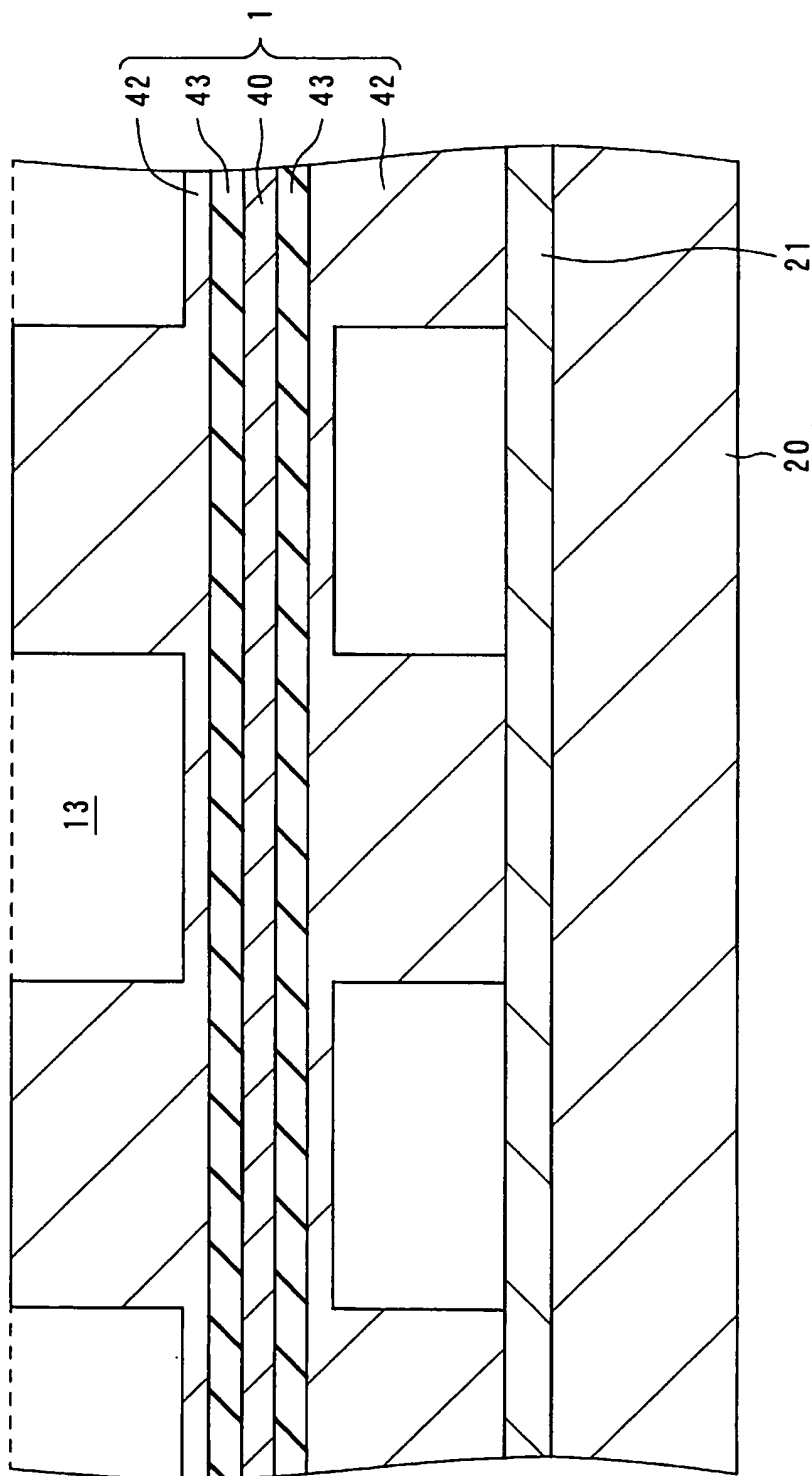
WO 2005/057699

16/25

PCT/JP2004/018143

[図16]

FIG. 16



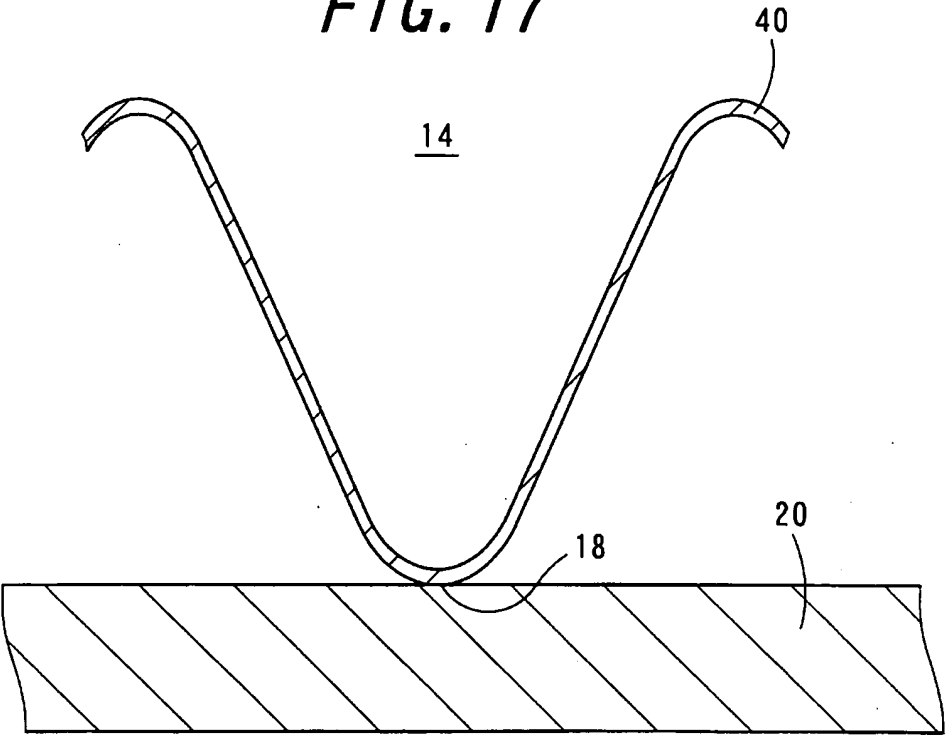
WO 2005/057699

17/25

PCT/JP2004/018143

[17]

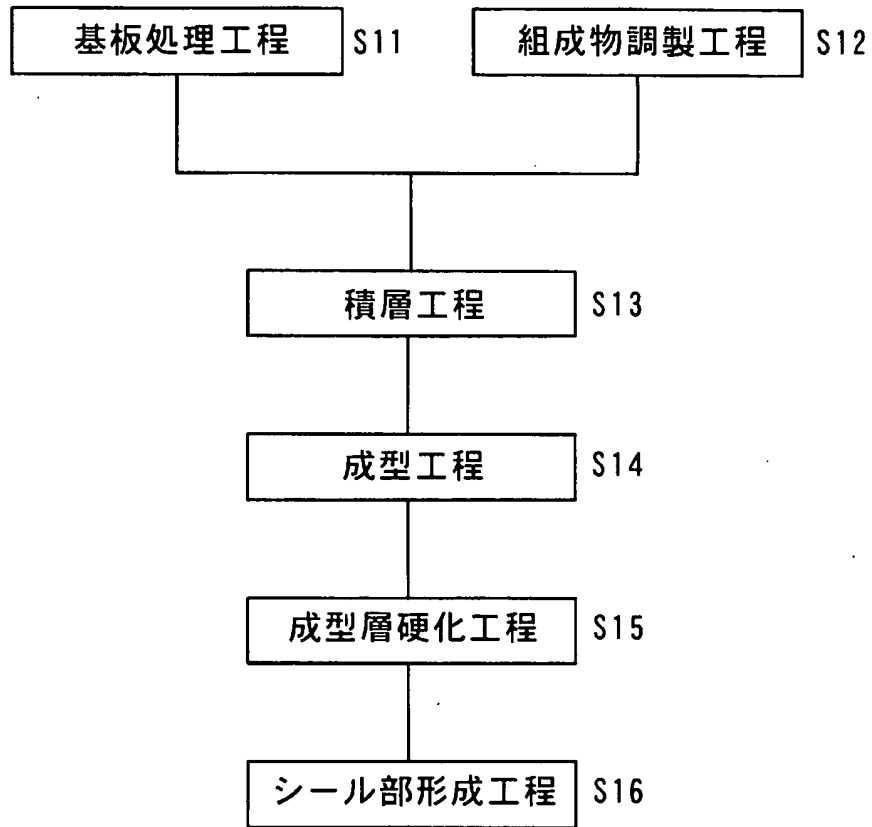
*FIG. 17*



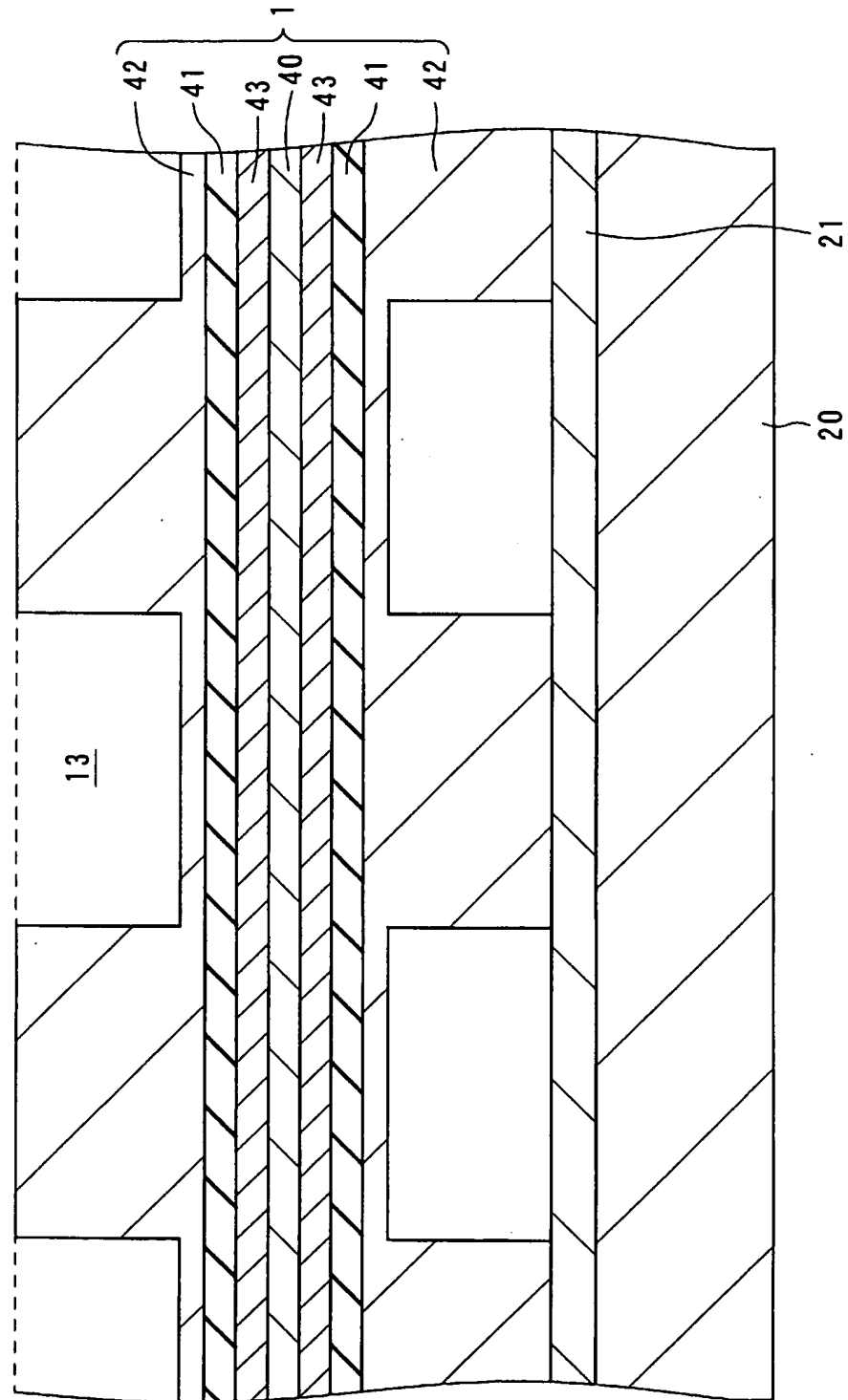


[図18]

*FIG. 18*



**FIG. 19**



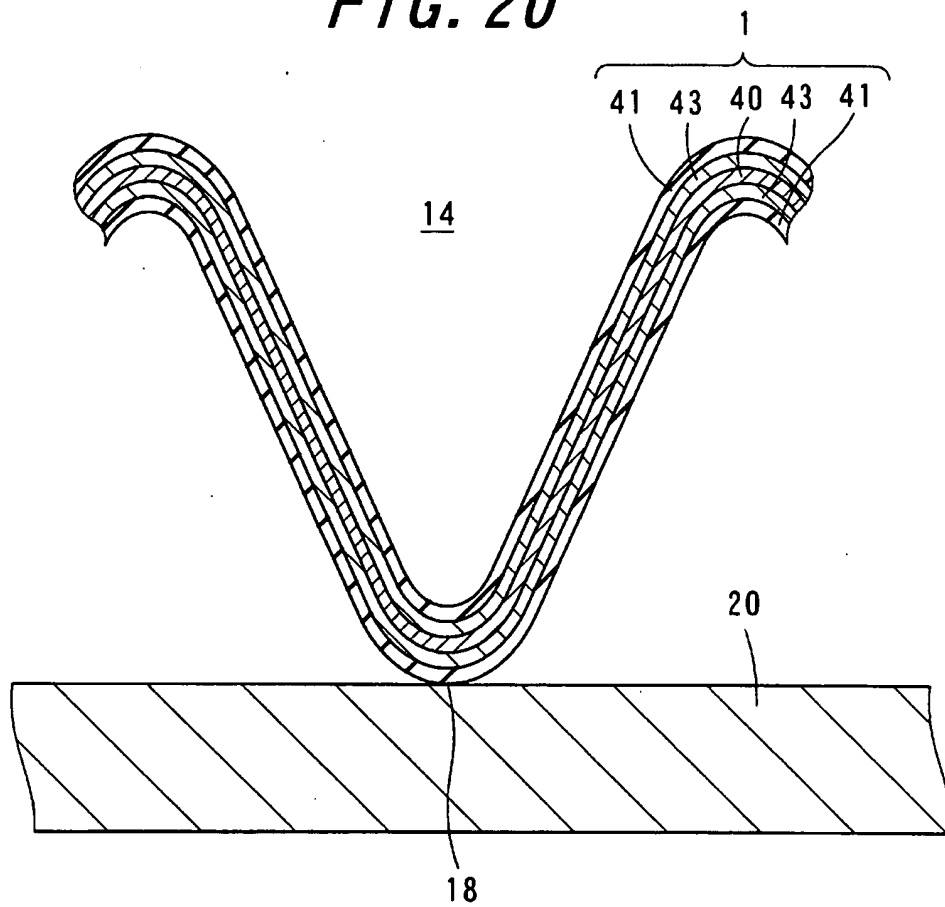
20/25

WO 2005/057699

PCT/JP2004/018143

[20]

*FIG. 20*

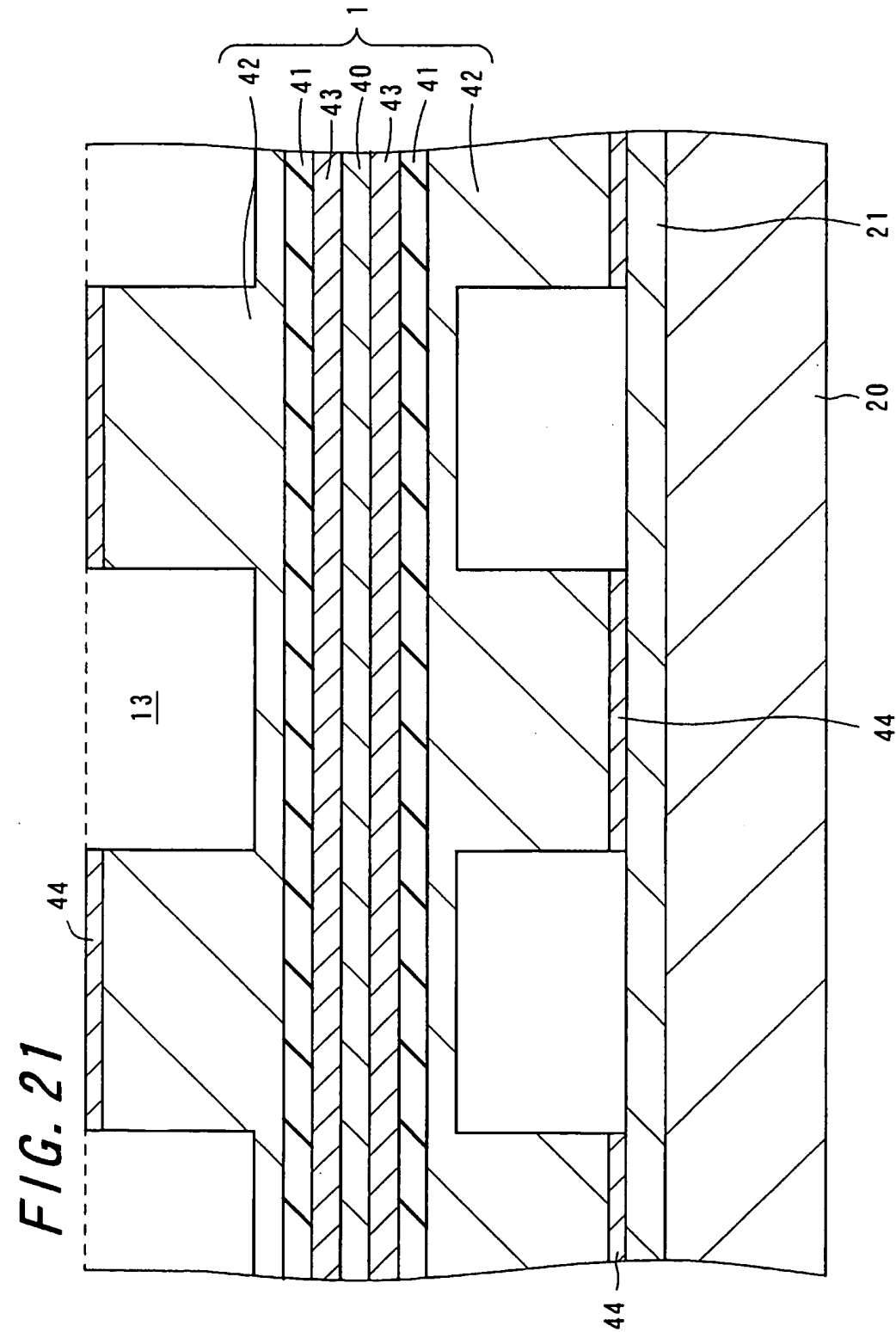


WO 2005/057699

21/25

PCT/JP2004/018143

[図21]



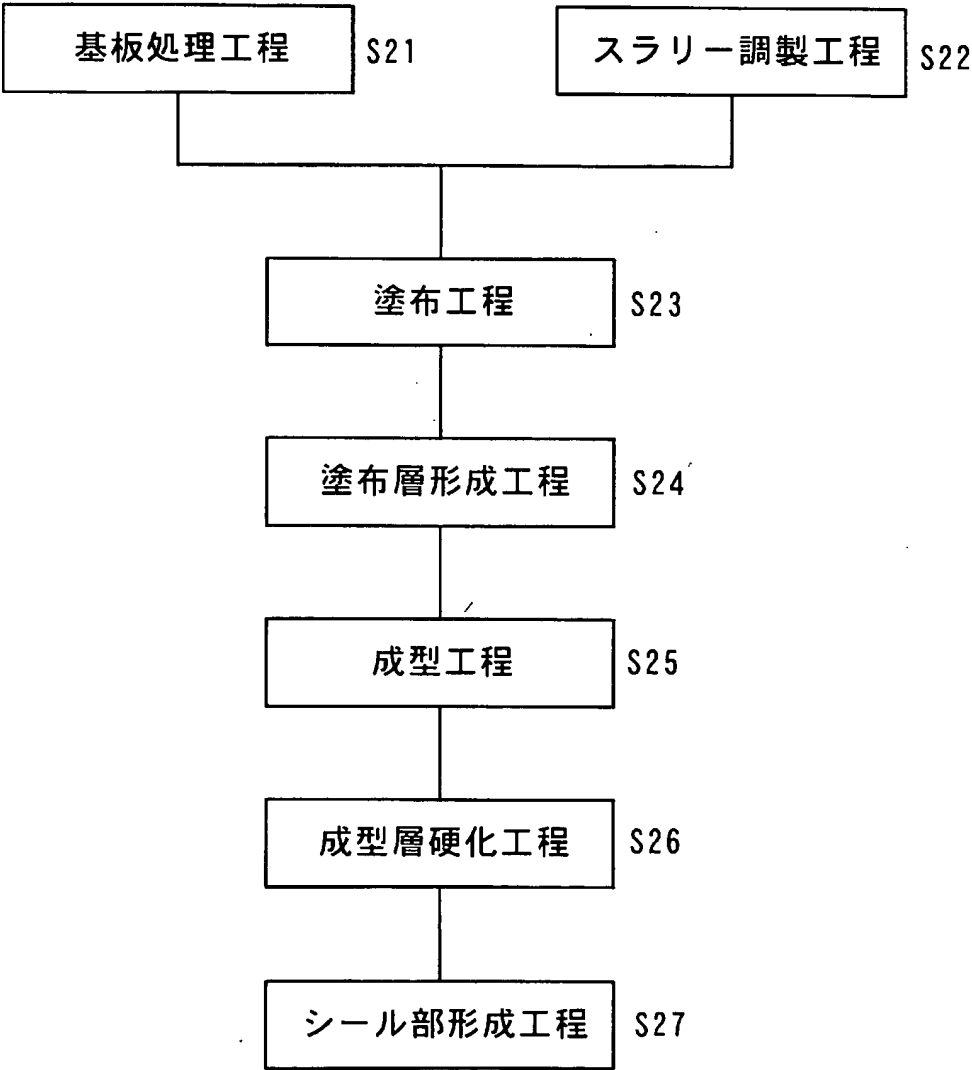
WO 2005/057699

22/25

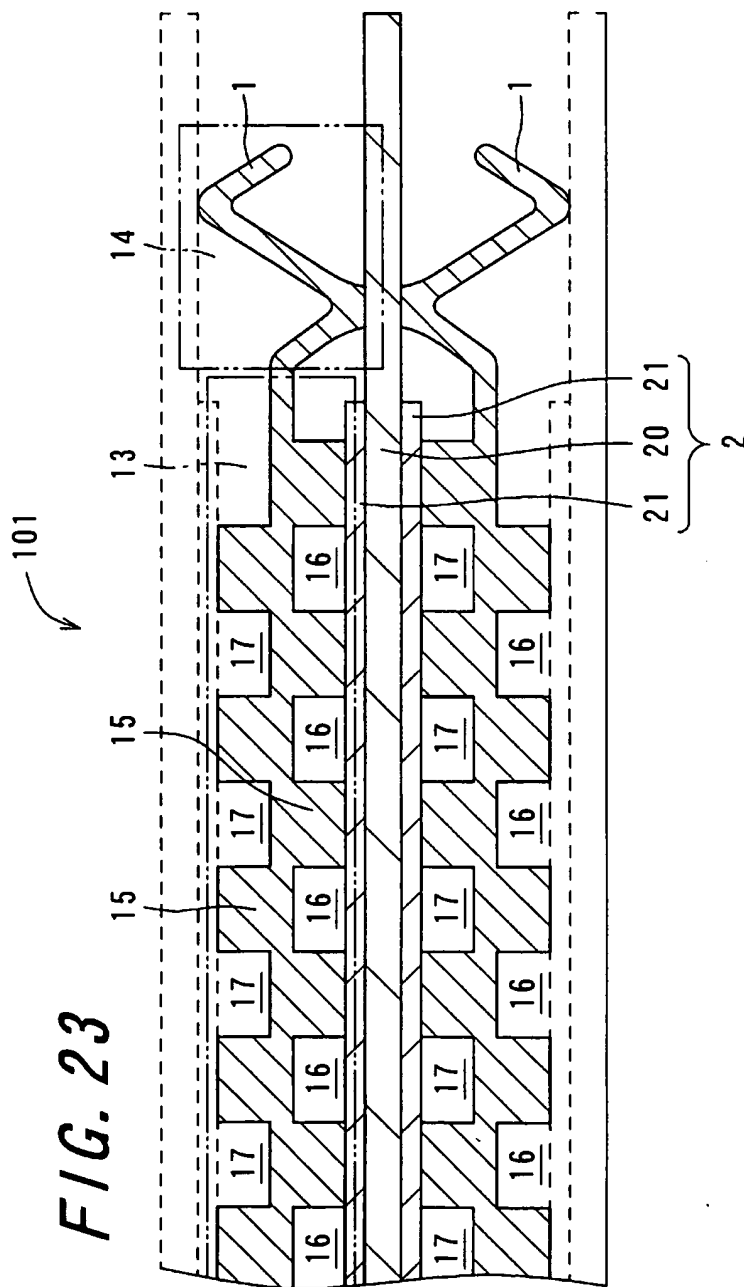
PCT/JP2004/018143

[図22]

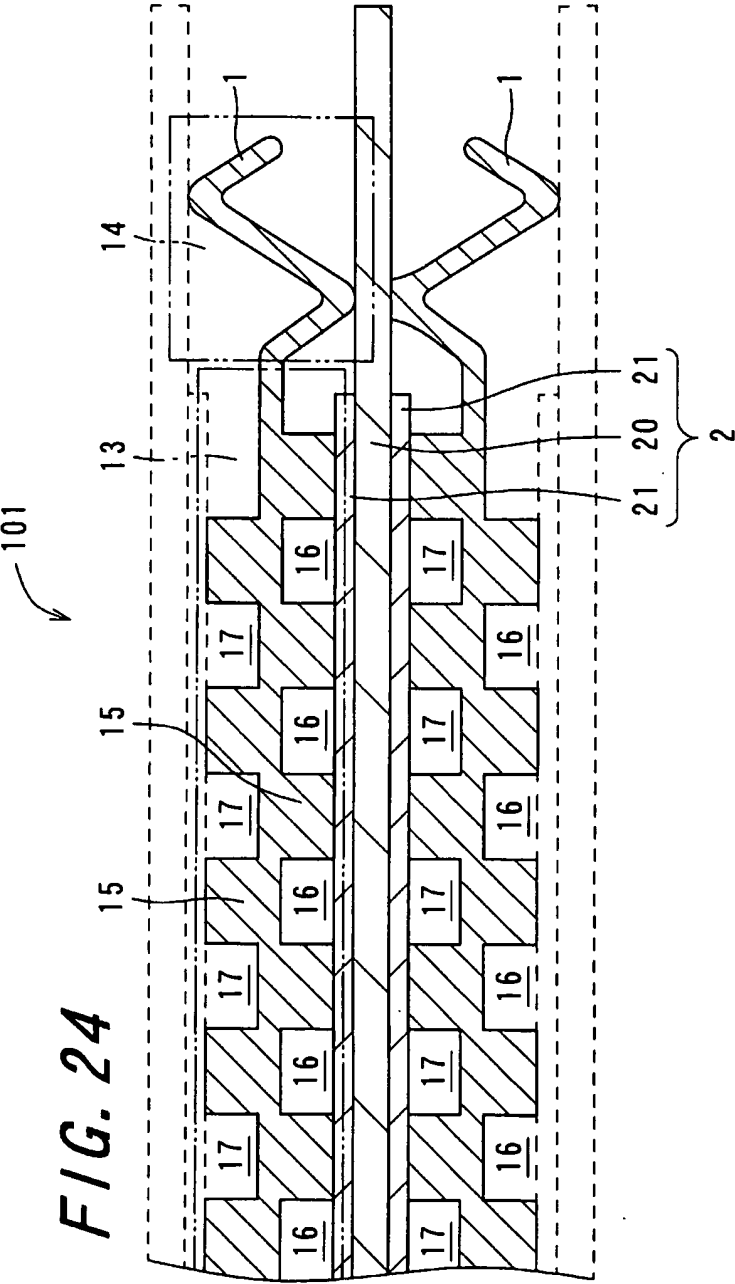
FIG. 22



[図23]



[図24]

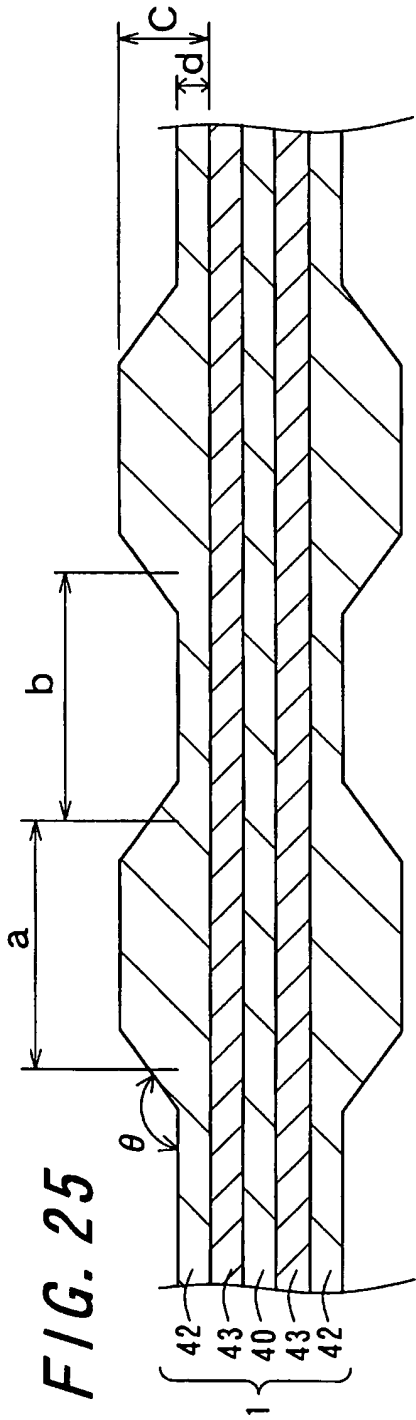


WO 2005/057699

25/25

PCT/JP2004/018143

[図25]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018143

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>WO 00/44059 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 July, 2000 (27.07.00), Full text; Figs. 1 to 2 &amp; EP 1154504 A1 All pages</td> <td>1, 7-13 2-6, 14, 29-32</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2000-243408 A (Toyota Motor Corp.), 08 September, 2000 (08.09.00), Claims; Par. Nos. [0033] to [0043]; Figs. 6 to 8 &amp; DE 19961496 A1 Claims; Figs. 6 to 8</td> <td>14-28 2-4, 29-31</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 63-289770 A (Mitsubishi Electric Corp.), 28 November, 1988 (28.11.88), Claims; Figs. 1 to 2 (Family: none)</td> <td>5-6, 32</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	WO 00/44059 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 July, 2000 (27.07.00), Full text; Figs. 1 to 2 & EP 1154504 A1 All pages	1, 7-13 2-6, 14, 29-32	X Y	JP 2000-243408 A (Toyota Motor Corp.), 08 September, 2000 (08.09.00), Claims; Par. Nos. [0033] to [0043]; Figs. 6 to 8 & DE 19961496 A1 Claims; Figs. 6 to 8	14-28 2-4, 29-31	Y	JP 63-289770 A (Mitsubishi Electric Corp.), 28 November, 1988 (28.11.88), Claims; Figs. 1 to 2 (Family: none)	5-6, 32
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X Y	WO 00/44059 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 July, 2000 (27.07.00), Full text; Figs. 1 to 2 & EP 1154504 A1 All pages	1, 7-13 2-6, 14, 29-32												
X Y	JP 2000-243408 A (Toyota Motor Corp.), 08 September, 2000 (08.09.00), Claims; Par. Nos. [0033] to [0043]; Figs. 6 to 8 & DE 19961496 A1 Claims; Figs. 6 to 8	14-28 2-4, 29-31												
Y	JP 63-289770 A (Mitsubishi Electric Corp.), 28 November, 1988 (28.11.88), Claims; Figs. 1 to 2 (Family: none)	5-6, 32												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 24 January, 2005 (24.01.05)		Date of mailing of the international search report 08 February, 2005 (08.02.05)												
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer												
Facsimile No.		Telephone No.												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018143

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-253127 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Par. No. [0055] (Family: none)	14
Y	JP 2001-122677 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 08 May, 2001 (08.05.01), Par. Nos. [0038] to [0046] (Family: none)	14
Y	JP 2001-126744 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 11 May, 2001 (11.05.01), Par. Nos. [0040] to [0044] (Family: none)	14

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2004/018143	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>1</sup> H01M8/02, H01M8/10			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>1</sup> H01M8/02, H01M8/10			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
WPI/L			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	WO 00/44059 A1 (旭硝子株式会社) 2000. 07. 27 全文、図1-2	1, 7-13	
Y	& EP 1154504 A1 all pages	2-6, 14, 29-32	
X	JP 2000-243408 A (トヨタ自動車株式会社) 2000. 0 9. 08【特許請求の範囲】、【0033】-【0043】、【図6】-	14-28	
Y	【図8】 & DE 19961496 A1 Claims, FIG. 6-8	2-4, 29-31	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 24. 01. 2005		国際調査報告の発送日 08.02.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 寛之 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2004/018143

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 63-289770 A (三菱電機株式会社) 1988. 11. 28 特許請求の範囲、第1-2図 (ファミリーなし)	5-6, 32
Y	J P 2003-253127 A (大阪瓦斯株式会社) 2003. 09. 10【0055】 (ファミリーなし)	14
Y	J P 2001-122677 A (大阪瓦斯株式会社) 2001. 05. 08【0038】 - 【0046】 (ファミリーなし)	14
Y	J P 2001-126744 A (大阪瓦斯株式会社) 2001. 05. 11【0040】 - 【0044】 (ファミリーなし)	14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**